

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 21. Oktober 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
A. A. GRÜNBERG und G. P. FAERMANN - Leningrad: Ammoniakate und Amide des vierwertigen Platins, als Säuren und Basen. Mit 6 Figuren im Text. (13. August 1930.)	193
W. SCHISCHOKIN und W. AGEJEWA - Leningrad: Die Härte der Metalllegierungen bei verschiedenen Temperaturen. Mit 10 Figuren im Text. (10. Juli 1930.)	237
G. TAMMANN und W. OELSEN - Göttingen: Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassätzen. Mit 17 Figuren im Text. (25. August 1930.)	245
W. E. LASCHKAREW - Kiew: Zur Struktur $AlCl_3$. Mit 2 Figuren im Text. (11. August 1930.)	270
GEORG LANDESEN - Tartu-Dorpat: Zur Kenntnis der Bildung des grünen Manganosulfides. II. Einfluß von NH_4SH , NH_4OH und $(NH_4)_2S$ auf den Grünübergang des rosa Sulfides. Experimentell zum größeren Teil mitbearbeitet von MARIA REISTAL†. (1. September 1930.) . .	277
F. WEIBKE - Hannover: Die thermischen Diagramme der Systeme Silber-Strontium u. Silber-Barium. Mit 2 Figuren im Text. (4. September 1930.)	297
W. GEILMANN und A. VOIGT - Hannover: Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. I. Die Bestimmung löslicher Perrhenate mit Hilfe von Nitron. (1. September 1930.)	311
FRIEDRICH L. HAHN - Frankfurt a. M.: Die Konstitution der Borate. (19. September 1930.)	316

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- C. KRÖGER: Die Abhängigkeit der Knallgaskatalyse von der Katalysatormenge. (7. Oktober 1930.)
- G. GRUBE und J. HILLE: Die Spitzen auf den Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit metallischer Mischkristalle. (8. Oktober 1930.)
- G. GRUBE und E. SCHIEDT: Die elektrische Leitfähigkeit und die thermische Ausdehnung der Magnesium-Cadmiumlegierungen. (8. Oktober 1930.)
- U. DEHLINGER: Röntgenographische Untersuchungen am System Cd-Mg. (9. Oktober 1930.)
- GERHARD JANDER und FRANZ BUSCH: Über die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumpräparaten aus dem Carnallit. III. (8. Oktober 1930.)
- A. BENRATH und H. STEINRATH: Untersuchungen über die Beständigkeit komplexer Kobalt- und Chromsalze als Bodenkörper. II. (9. Oktober 1930.)
- A. BENRATH und H. PITZLER: Untersuchungen über die Beständigkeit komplexer Kobalt- und Chromsalze als Bodenkörper. III. (9. Oktober 1930.)
- A. VON ENDRÉDY: Die Bestimmung der Phosphorsäure als 3-Ammonium-Phosphor-12-Molybdat, bzw. Phosphor-12-Molybdänsäureanhydrid. (9. Oktober 1930.)
- A. SIMON und TH. REETZ: Zur Frage der Eisenaktivität. V. Mitteilung. Die Benzidinreaktion. (11. Oktober 1930.)
- Z. KARAOGLANOW und B. SEGATSCHEW: Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. I. (14. Oktober 1930.)

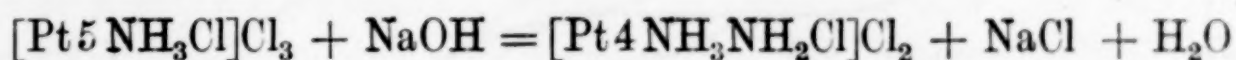
Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Ammoniakate und Amide des vierwertigen Platins, als Säuren und Basen¹⁾

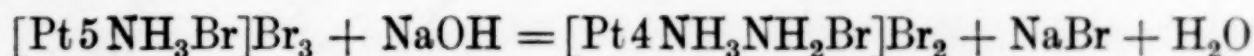
Von A. A. GRÜNBERG und G. P. FAERMANN

Mit 6 Figuren im Text

Kurz vor seinem Tode zeigte L. A. TSCHUGAJEFF, daß beim vorsichtigen Einwirken der Alkalien auf die ebenfalls von ihm entdeckten Verbindungen der Platiclor- bzw. -brompentaminreihe sehr interessante Produkte entstehen, deren wäßrige Lösungen basische Eigenschaften besitzen.²⁾ Wirkt NaOH oder NH₃ in der Kälte auf eine Lösung von [Pt 5 NH₃Cl]Cl₃ bzw. [Pt 5 NH₃Br]Br₃ ein, so spielen sich folgende Reaktionen



bzw.

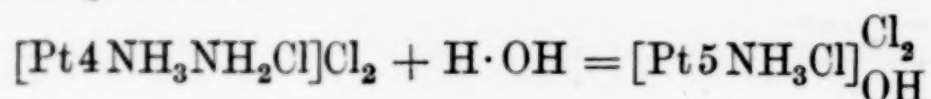


ab. Es werden also dabei die Elemente HX vom Komplex abgespalten, wobei X aus der äußeren Sphäre stammt, H aber einem der koordinierten NH₃ entnommen wird. Die Valenz des resultierenden, NH₂-Gruppe enthaltenden Kations sinkt um 1 Einheit im Vergleich mit der des Ausgangskations. Die in solcher Weise entstehenden Amidokörper stellen gewöhnlich fein kristallinische Pulver dar. Konzentrierte wäßrige Lösungen dieser Verbindungen erscheinen gelblich, die verdünnten sind fast völlig farblos (im sichtbaren Teile des Spektrums). Die Lösungen zeigen alkalische Reaktion und können durch starke Säuren in Gegenwart von Methylorange titriert werden. Mit Phenolphthalein als Indikator ist das Ende der Neutralisation etwas undeutlich, woraus L. A. TSCHUGAJEFF den Schluß zog, daß die Amidotetramine der basischen Funktion nach schwächer sein müssen, als z. B. Ca(OH)₂ oder Ba(OH)₂. Die Ursache der alkalischen Eigenschaften

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der chemischen Institute der Akademie der Wissenschaften von U. S. S. R. am 24. Februar 1930.

²⁾ L. A. TSCHUGAJEFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **137** (1924), 1; Compt. Rend. **160** (1915), 840; **161** (1915), 699.

derartiger Verbindungen wurde von Tschugajeff durch folgende Gleichung ausgedrückt:



A. A. GRÜNBERG fand, daß das Absorptionsspektrum der $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ -Lösung durch den Zusatz von Alkali eine charakteri-

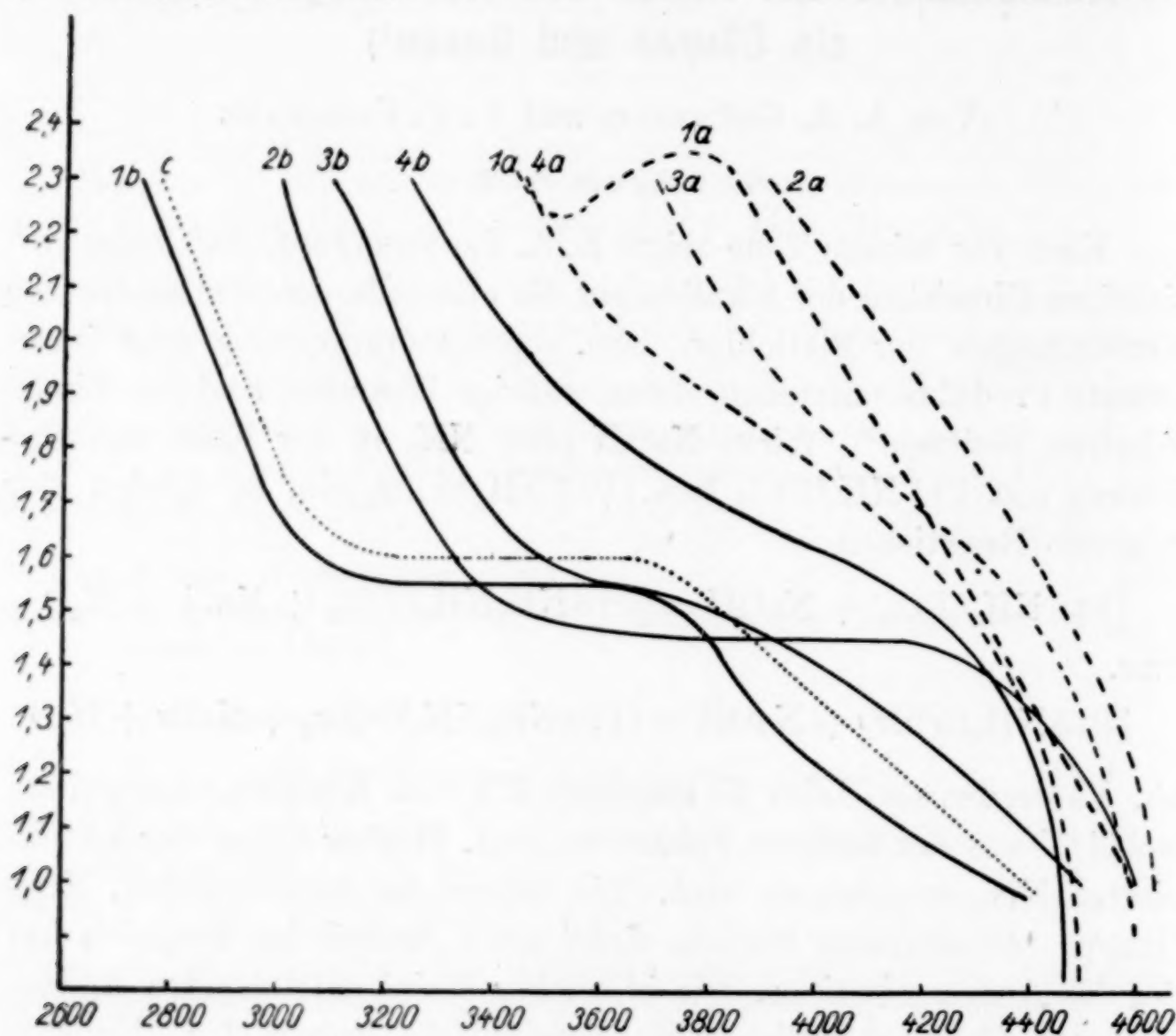
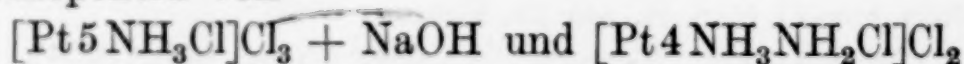


Fig. 1

- c $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$
- 1a $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$
- 1b $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3 + 1\text{NaOH}$
- 2a $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$
- 2b $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4 + 1\text{NaOH}$
- 3a $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}_3$
- 3b $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}_3 + 1\text{NaOH}$
- 4a $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$
- 4b $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}_2 + 1\text{NaOH}$

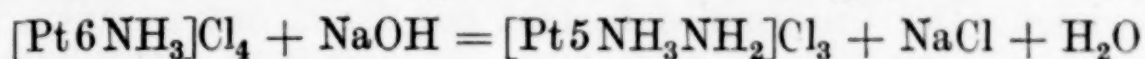
stische reversible Änderung erleidet.¹⁾ Weiter wurde gezeigt, daß die Absorptionsspektren von



¹⁾ A. A. GRÜNBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 138 (1924), 333.

identisch sind. Andererseits ließ sich die Identität der Spektren von $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ und von $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ feststellen. Die Fähigkeit der genannten Verbindungen, ihre Färbung unter dem Einflusse von H^+ und OH^- -Ionen in scharfer Weise reversibel zu ändern, hat es gestattet, sie als Modelle anorganischer Indikatoren zu betrachten.

Da sich $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$ Alkali gegenüber in derselben Weise verhielt, wurde die Vermutung, daß eine Umsetzung nach der Gleichung



stattfände, ausgesprochen.

Im Falle von $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$ ist der spektrale „Amidoeffekt“ sogar etwas stärker ausgeprägt als bei $[\text{Pt}5\text{H}_3\text{NCl}]\text{Cl}_3$. Dagegen übt der Zusatz von NaOH zur Lösung von $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}_3$ einen viel geringeren Einfluß aus, als in den beiden obenerwähnten Fällen. Bei der Verbindung der Dihydroxotetraminreihe $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ ist die spektrale „Amidoreaktion“ schon kaum bemerkbar.

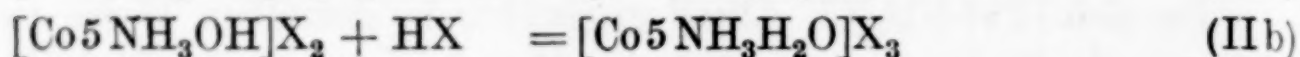
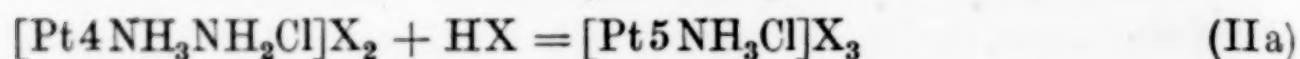
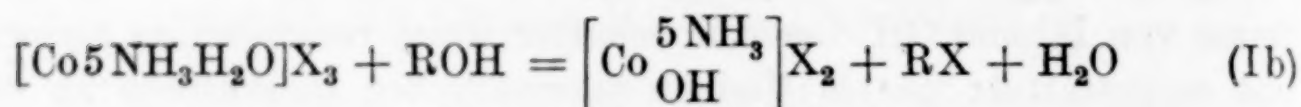
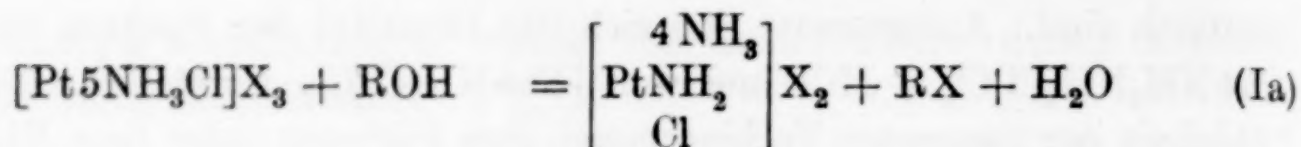
Diese in bezug auf das nachfolgende experimentelle Material höchst wichtigen Tatsachen wurden so gedeutet, daß „die Fähigkeit zur Amidoreaktion mit der Konstitution der inneren Sphäre innig verbunden zu sein scheint“. ¹⁾

Die während der letzten Jahre ausgeführten umfangreichen Untersuchungen von Tscherniaeff ²⁾ brachten zutage, daß die Fähigkeit Amidoverbindungen zu geben für das vierwertige Platin überhaupt charakteristisch ist. Er konnte eine ganze Reihe Amidokörper, die sich von verschiedenen gemischten Kationen, sowohl vom Triammin-, so auch vom Tetramintypus ableiten, darstellen. Besonders interessant erscheint dabei der Umstand, daß nicht bloß NH_3 , sondern auch einige koordinativ verbundene Amine (CH_3NH_2 , NH_2OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) zur Wasserstoffabspaltung befähigt sind. Anstatt NH_2 -Gruppe werden in diesem letztgenannten Falle mit dem Pt^{IV} -Atom verbundene Imidogruppen $\text{R}-\text{NH}$ gebildet.

Schon im Jahre 1924 ¹⁾ hat der eine von uns auf die schlagende Analogie zwischen den Umwandlungen, die unter dem Einfluß von H^+ - und OH^- -Ionen einerseits die Ammoniakate und Amide des vierwertigen Platins, andererseits die Aquo- und Hydroxosalze des Kobalts und Chroms erleiden und die in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck findet:

¹⁾ A. GRÜNBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 138 (1924), 333.

²⁾ E. TSCHERNIAEFF, Ann. de l'Inst. de Platine, Livr. 5, 6 et 7 (Russisch).



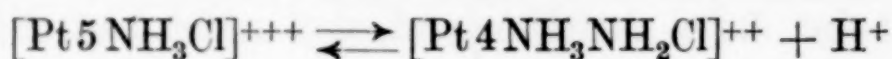
hingewiesen. Der Unterschied besteht nur darin, daß in einem Falle die molekulare Einheit des H_2O , im anderen Falle des NH_3 -Moleküls zerstört (bzw. wiederhergestellt) wird.

Da, wie es schon eben erwähnt wurde, die Wasserstoffabspaltung auch an den Molekülen CH_3NH_2 , NH_2OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ sowie Dioxim konstatiert werden konnte, glaubte A. A. GRÜNBERG alle diese Reaktionen als Privatfälle einer Umwandlung vom Typus



wo Me = metallisches Zentralatom, RH = ein Molekül vom Typus NH_3 , H_2O , CH_3NH_2 usw., R = 1 Rest, wie z. B. NH_2 , OH , CH_3NH ; . . . = koordinative Bindung, — = Hauptvalenzbindung betrachten zu können¹⁾.

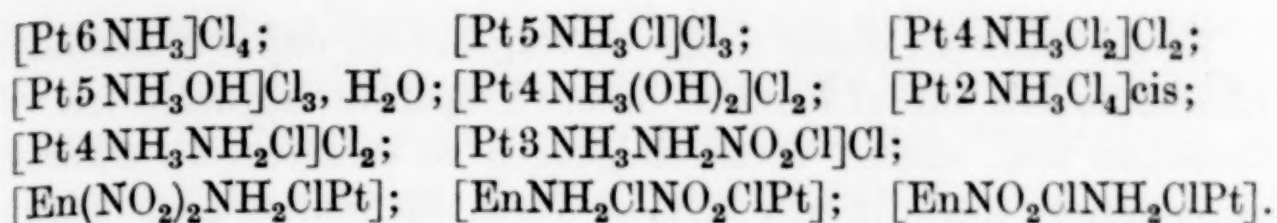
Schon in der oben zitierten Arbeit wurde der Versuch gemacht, dem Mechanismus der Amidoreaktion etwas näher zu kommen, d. h. aufzuklären, ob wir es hier mit einer Anhydrierung des intermediär sich bildenden basischen Salzes vom Typus $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}] \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{OH} \end{array}$ oder mit einer Verschiebung des Ionengleichgewichts, wie z. B.



zu tun haben. Es wurde nämlich versucht, p_{H} der Lösungen von $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ elektrometrisch zu bestimmen. Der Versuch scheiterte infolge sekundärer Reaktionen an der Elektrode, wodurch die Potentialeinstellung verhindert wird.

In der vorliegenden Arbeit benutzten wir anstatt der elektrometrischen die kolorimetrische p_{H} -Meßmethodik, wodurch die Frage nach dem Mechanismus der Amidoreaktion sich eindeutig beantworten ließ. Es wird nämlich in folgendem eine quantitative physikochemische Charakteristik der komplexen Ammoniakate und Amide des vierwertigen Pt, als Säuren und Basen, gegeben. Untersucht wurden wäßrige Lösungen folgender Verbindungen:

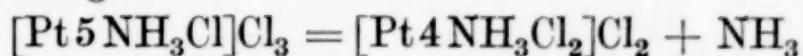
¹⁾ A. GRÜNBERG, Ann. de l'Inst. de Platine, Livr. 5 (1927), 360.



Im Zusammenhang mit den erhaltenen Resultaten wurden außerdem Lösungen von $[\text{Rh}6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$ und $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ ebenfalls in den Untersuchungskreis gezogen. Wir wollen glauben, daß die Ergebnisse dieser Arbeit nicht nur in bezug auf die nähere Erkenntnis der Natur der komplexen Ammoniakate, sondern auch für die experimentelle Begründung der neueren auf der WERNER-PFEIFFER'schen Theorie fußenden, von KOSSEL, BRÖNSTED, BJERRUM u. a. ausgearbeiteten elektrostatischen Theorie der Säuren und Basen manches Interesse darbieten.

Methodisches

Was die untersuchten Verbindungen anbelangt, so würden teils die von einem von uns früher dargestellten, für die spektrale Untersuchung am sorgfältigsten gereinigten, teils speziell synthetisierten Präparate, benutzt. In allen Fällen außer $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ zeigten Präparate älterer und neuerer Darstellung völlige Identität. Die Präparate von $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ erleiden beim Aufbewahren eine Zersetzung, wodurch sie in ihrer Wasserlöslichkeit schwer beeinträchtigt werden. Solch ein Verhalten wurde schon von L. A. TSCHUGAJEFF¹⁾ bemerkt und durch folgende Gleichungen



und $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3 + \text{NH}_3 = [\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ gedeutet.

Frische Präparate von $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ und $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}_3, \text{H}_2\text{O}$ wurden, nach TSCHUGAJEFF, durch Zusammenwirkung analytisch reiner Präparate von $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und HCl bzw. NaOH gewonnen.

Die beiden Verbindungen wurden aus der Lösung durch Zusatz konzentrierter Salzsäure in analytisch reinem Zustande abgeschieden. Sie wurden abgesaugt und aufs sorgfältigste nacheinander mit wäßrigem Alkohol, 96% Alkohol (viele Male nach dem Ausbleiben der Cl -Reaktion mit AgNO_3) und endlich mit reinem Äther ausgewaschen.

Die Zusammensetzung des ausgänglichen Amidotetramins wurde durch Platinbestimmung kontrolliert:

Berechnet für $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 50,60% Pt Gefunden: 50,48% Pt.

¹⁾ L. A. TSCHUGAJEFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **137** (1924), 401.

Es sei schon an dieser Stelle hervorgehoben, daß wir besondere Aufmerksamkeit darauf lenkten, unsere Präparate möglichst frei von alkalischen bzw. sauren Verunreinigungen zu erhalten, da derartige Beimengungen schon in sehr kleinen, durch die Analyse nicht erkennbaren Quantitäten die p_H -Messungen stark beeinträchtigen konnten. So wurden alle aus der Lösung mittels HCl niedergeschlagenen Präparate sorgfältig mit Alkohol und Äther bis zur p_H -Konstanz gewaschen. Ebenso wurden $[Pt4NH_3NH_2Cl]Cl_2$ -Präparate, die mittels NH_3 niedergeschlagen wurden, mit Wasser und Alkohol bis zum Ausbleiben der NESSLER'schen Reaktion und viele Male oben darauf gewaschen. Die Präparate $[Pt3NH_3NH_2NO_2Cl]Cl$, $[En(NO_2)_2NH_2ClPt]$, $[EnNH_2ClNO_2ClPt]$ und $[EnNO_2ClNH_2ClPt]$ wurden uns in freundlichster Weise von Herrn Dr. I. I. TSCHERNIAEFF überlassen, wobei er auch deren völlige Reinheit garantierte.¹⁾ Wir halten es für eine angenehme Pflicht, ihm dafür unseren besten Dank auszusprechen. Ebenso sind wir Herrn Dr. W. W. LEBEDINSKI, sowie Herrn Dr. S. E. KRASSIKOFF für die Überlassung von $[Rh6NH_3]Cl_3$ und $[Pt4NH_3Cl_2]Cl_2$ zu großem Danke verpflichtet.

Das von S. E. KRASSIKOFF überlassene Präparat von $[Pt4NH_3Cl_2]Cl_2$ lieferte genau dieselben Resultate, wie das von einem von uns speziell dargestellte Präparat.

Zur Herstellung der Lösungen benutzten wir Wasser, das zuerst mit $KMnO_4$ und BaO und darnach viele Male per se destilliert wurde. Das Wasser wurde in einem Quarzkolben, der mit einer mit Natronkalk gefüllten Kolonne verbunden war, aufbewahrt. Der Kolben wurde mit einem Heber versehen, damit man Wasser, ohne das System zu öffnen, entnehmen konnte.

Wir gebrauchten nur solches Wasser, welches mit Bromthymolblau eine 6,8—7,0 p_H entsprechende Färbung lieferte. Es sei hier ausdrücklich betont, daß wir gar nicht die sehr wichtige prinzipielle Frage, inwieweit sich p_H des Wassers mittels Indikatoren genau feststellen läßt, diskutieren wollen.²⁾ Ebenso behaupten wir nicht, daß wir völlig neutrales Wasser in den Händen hatten. Wir verfolgten nur das Ziel, in allen Fällen gleiches, sozusagen standardisiertes Wasser zu benutzen.

Da es, wie schon erwähnt, unmöglich war, mit der elektrometrischen Methode brauchbare Resultate zu erzielen, schritten wir zu der

¹⁾ Die Formeln der drei von TSCHERNIAEFF dargestellten Amidodiamine werden mittels der von TSCHERNIAEFF empfohlenen Schreibweise wiedergegeben.

²⁾ Vgl. z. B. KOLTHOFF, Gebrauch der Farbindikatoren, Berlin 1926, S. 177, 202.

kolorimetrischen Methode über. Es hat sich dabei herausgestellt, daß dabei genügend scharfe, völlig reproduzierbare Werte gewonnen werden können. Die Genauigkeit unserer Messungen (mit verschiedenen Indikatoren) kann etwa auf 0,1 p_H geschätzt werden.

Bei den meisten Messungen (besonders unter Verwendung solcher Indikatoren wie Bromkresolpurpur, Methylrot, Phenolphthalein) war der Ablesungsfehler noch kleiner. Die Messungen wurden in ganz gewöhnlicher Weise durch den Vergleich (teils unter Verwendung des Komparators) der Färbungen der zu prüfenden Lösung und der Pufferlösung vorgenommen. Selbstverständlich wurden die Färbungen durch Zusatz gleicher Indikatormenge zu den gleichen Volumina der zu prüfenden Lösung und der Pufferlösung, hervorgerufen. Bis $p_H = 10,0$ wurde die Pufferreihe nach CLARK und LUBS, bei $p_H > 10$, Mischungen von Na_2CO_3 und HCl ¹⁾ verwendet.

p_H der Pufferlösungen wurde elektrometrisch geprüft, die entsprechenden Korrekturen in Betracht gezogen.

Die Messungen wurden in isodiametrischen Reagenzgläsern vorgenommen. Die Reagenzgläser wurden mit Gummistopfen verschlossen, um den Einfluß der Kohlensäure der Luft zu vermeiden.

Es müssen einige Worte über die Methodik der p_H -Messung in Abhängigkeit von der Temperatur hinzugefügt werden. Die Meßtechnik war eine sehr einfache: die Reagenzgläser mit den zu prüfenden Lösungen wurden durch Eintauchen in ein Glas mit heißem Wasser auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Temperatur wurde an einem in dem Reagenzglas sich befindenden Thermometer abgelesen. Unter den erwähnten Bedingungen wird die Erwärmung in einigen Sekunden erzielt. Zu der schon erwärmten Lösung wurde eine bestimmte Tropfenzahl eines Indikators zugegeben, nachdem der Vergleich mit der Färbung der sich bei Zimmertemperatur befindenden Pufferlösung ausgeführt wurde. Die Vergleichsoperation bedarf sehr wenig Zeit und, da wir meist im Temperaturbereich bis auf 50° arbeiteten, betrug die Temperaturerniedrigung während der Messung nicht mehr als 1—2°.

Es muß nochmals betont werden, daß wir in der Regel den Indikator zu der schon auf die erwünschte Temperatur gebrachten Lösung hinzugefügt haben. Solch ein Verfahren hatte das Ziel, ein dauerndes Zusammensein der erwärmten Lösung und des Indikators zu vermeiden, um eine chemische Zusammenwirkung möglichst auszuschließen. Es zeigte sich, daß sowohl mehrmaliges Erwärmen und

¹⁾ J. M. KOLTHOFF, Gebrauch der Farbindikatoren, Berlin, 1926, S. 148.

Abkühlen der mit einem Indikator versetzten Lösung, wie auch deren Erwärmung bis zum Sieden, eine allmähliche Zerstörung des Indikators, die wahrscheinlich durch eine Reaktion mit dem gelösten Komplex bedingt ist, hervorruft.

Diese Erscheinung wurde fast an allen von uns gebrauchten Indikatoren in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße beobachtet. Besonders leicht erfolgt die Indikatorzerstörung im Falle des Thymolphtaleins.

Die Kontrollversuche haben aber gezeigt, daß in der Mehrzahl der untersuchten Fälle die Reaktion des Komplexes mit dem Indikator in dem von uns benutzten Temperaturbereiche so langsam verläuft, daß es möglich ist, beim raschen Abkühlen der mit dem Indikator versetzten Lösung bis auf eine bestimmte Temperatur denselben p_H -Wert, der für die frische (vorher nicht erwärmte) Probe derselben bei gleicher Temperatur sich befindenden Lösung charakteristisch ist, wieder zu erreichen.

Nur solche „umkehrbare“ p_H -Werte werden in dieser Arbeit berücksichtigt.

Über die Glasauslaugung vgl. S. 207.

Die Messungsergebnisse

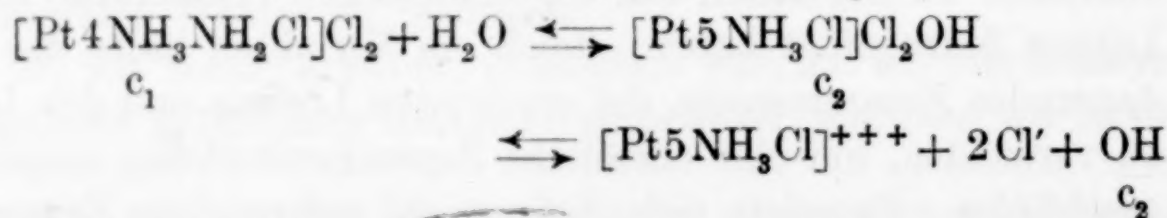
A. Basen

I. Plati-amido-chlor-tetraminchlorid

Die Messungen wurden unter Verwendung von Phenolphthalein, Thymolblau und Kresolrot angestellt. Da das Amid schwer löslich ist, arbeiteten wir mit Verdünnungen $m/500$ und niedriger. Bei solchen Verdünnungen hielten wir es für möglich (vgl. auch die weiter unten angeführten Leitfähigkeitswerte) eine vollständige Dissoziation des hydratisierten Teils des Komplexes annehmen zu dürfen.

p_H des benutzten Wassers betrug $7,0 \pm 0,1$ (Bromthymolblau). Die Stärke der Base wurde durch den Ausdruck $K = \frac{[OH]}{C}$ charakterisiert.

Dieser Ausdruck wird auf Grund der Gleichung



indem die Konzentration des Wassers als konstant, G gleich der

Gewichtskonzentration C und die Dissoziation des $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\frac{\text{Cl}_2}{\text{HO}}$ als vollständig angenommen wurde, gewonnen.

In den nachfolgenden Tabellen werden die p_{H} -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration für $t = 23^\circ$ und $t = 15^\circ$ zusammengestellt. Im ersten Spalt der Tabelle 1 sind die molaren Konzentrationen, im zweiten — die direkt gemessenen p_{H} , im dritten die Werte $p_{\text{OH}} = p_{\text{KW}} - p_{\text{H}}$ im vierten die Konstanten des Hydrationsgleichgewichts $K = \frac{[\text{OH}']}{C}$, im fünften — der Prozentsatz der in hydratisierter Form vorhandenen Amidmoleküle angegeben.

Tabelle 1

 $t = 23^\circ$, Indikator — Phenolphthalein

1	2	3	4	5
m/500	9,1	$14,02 - 9,1 = 4,92$	$0,58 \cdot 10^{-2}$	0,58
m/1000	8,7	$14,02 - 8,7 = 5,32$	$0,46 \cdot 10^{-2}$	0,46
m/2000	8,5	$14,02 - 8,5 = 5,52$	$0,58 \cdot 10^{-2}$	0,58
m/4000	8,2	$14,02 - 8,2 = 5,82$	$0,58 \cdot 10^{-2}$	0,58

Tabelle 2

 $t = 15^\circ$, Indikator — Phenolphthalein¹⁾

Konzentration	Direkt gemessener p_{H}	Korr. p_{H}	$p_{\text{OH}} = p_{\text{KW}} - p_{\text{H}}$	$K = \frac{[\text{OH}']}{C}$	Hydratisierte Moleküle in %
m/500	9,3	9,43	$14,33 - 9,43 = 4,90$	$0,65 \cdot 10^{-2}$	0,65
m/1000	8,9	9,03	$14,33 - 9,03 = 5,30$	$0,50 \cdot 10^{-2}$	0,50
m/2000	8,6	8,73	$14,33 - 8,73 = 5,60$	$0,50 \cdot 10^{-2}$	0,50
m/4000	8,3	8,43	$14,33 - 8,43 = 5,90$	$0,50 \cdot 10^{-2}$	0,50

Durch die angeführten Ziffern ist die basische Funktion von $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ deutlich charakterisiert. L. A. TSCHUGAJEFF hatte recht, als er schrieb, daß diese Base, der Stärke nach, den Hydroxyden von Barium und Calcium etwas nachstehe. Es ist ersichtlich, daß sie etwas schwächer ist als das wäßrige NH_3 bei derselben Konzentration.

¹⁾ Die in der dritten Spalte der Tabelle 2 sich befindenden Werte sind nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren korrigiert, wobei die Indikatorangaben bei $t = 23^\circ$ als normal angenommen wurden.

Der Ausdruck $K = \frac{[\text{OH}']}{C}$ erweist sich tatsächlich praktisch unabhängig von der Konzentration, was ganz natürlich erscheint, indem man die Verdünnungsgrade in Betracht zieht.

Es seien auch die Leitfähigkeitswerte der Lösungen von $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ an dieser Stelle angeführt, die in üblicher Weise, nach KOHLRAUSCH gewonnen wurden

$$t = 25^\circ \text{ C}$$

$$\mu_{500} = 262,6 \text{ mho}$$

$$\mu_{1000} = 273,0 \text{ „}$$

$$\mu_{2000} = 275,7 \text{ „}$$

$$\mu_{4000} = 295,0 \text{ „}$$

Die erhaltenen Werte sind für typische dreionige Elektrolyte charakteristisch. Dieser Umstand bestätigt nochmals, daß nur ein kleiner Betrag der gelösten Amidmoleküle hydratisiert erscheint, wodurch die in der Lösung vorhandenen OH' -Ionen nur in geringer Weise die Leitfähigkeitsgröße beeinflussen.

Weiter versuchten wir die Abhängigkeit der Konstante des Hydrationsgleichgewichts von der Temperatur zu studieren, wobei einige eigenartige Erscheinungen beobachtet wurden. Nimmt man nämlich eine Amidlösung beliebiger von den untersuchten Konzentrationen, fügt dazu 1–2 Tropfen Phenolphthalein und erwärmt, so wird eine sofort eintretende, stark ausgeprägte Verminderung der Rotfärbung beobachtet.

So zeigt die $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ -Lösung bei $C = \frac{m}{500}$ und $t = 22^\circ$, $p_{\text{H}} = 9,1$. Taucht man diese Lösung auf ein paar Augenblicke in ein erwärmtes Wasserbad, so findet eine völlige Entfärbung statt. Bei nachfolgendem Abkühlen wird die Lösung wieder rot, wobei, falls die Erwärmung nicht zu stark oder zu andauernd gewesen ist, die Erscheinung nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ umkehrbar erscheint, d. h. p_{H} der abgekühlten Lösung ist gleich dem p_{H} der Ausgangslösung bei derselben Temperatur. Beim Sieden oder langem Erwärmen der mit dem Indikator versetzten Lösung wird die quantitative Umkehrbarkeit des Effektes zunichte gemacht.

Der Temperaturentfärbungseffekt ist sehr stark ausgeprägt und dabei von der Indikator natur unabhängig: Phenolphthalein, Thymolblau, Kresolrot und einige andere Indikatoren geben ein und dasselbe Bild des starken Abfalls der basischen Färbung unter dem Einfluß

einer schon unbedeutenden Temperatursteigerung. Auch mit anderen Indikatoren kann ebenso, wie im Falle des Phenolphthaleins, durch Anwendung derselben Vorsichtsmaßregeln (rasche Erwärmung mit Abkühlung, nachherige Zugabe des Indikators) völlige quantitative Reversibilität des Effektes beobachtet werden.

Es seien folgende Meßergebnisse angeführt:

Tabelle 3
[Pt, 4NH₃NH₂Cl]Cl₂ · C = m/500

t°	p _H (mit Phenolphthalein)	p _H (mit Thymolblau)
3	9,4	—
4	—	9,4
15	9,3	—
16	—	9,3
24	9,1	9,1
35	8,75	8,8
45	8,55 ¹⁾	8,7
50	—	8,4
55	—	8,3

Man sieht also, daß durch eine Temperatursteigerung auf 21° Intervall 24°—45° der scheinbare (direkt gemessene) p_H der Lösung auf 0,55 Einheiten herabgesunken ist; steigt die Temperatur auf 10°, so sinkt p_H auf etwa 0,2, d. h. um einen Betrag, der jedenfalls bedeutend größer ist als der Versuchsfehler. Es ist von Interesse, die erhaltenen Effekte mit denen zu vergleichen, die in den Lösungen gewöhnlicher Basen vom Typus NaOH oder NH₄OH stattfinden. Es wurden Lösungen von NaOH und NH₄OH, die mit den Indikatoren dem p_H etwa 9,0 entsprechende Färbungen gaben, hergestellt.²⁾

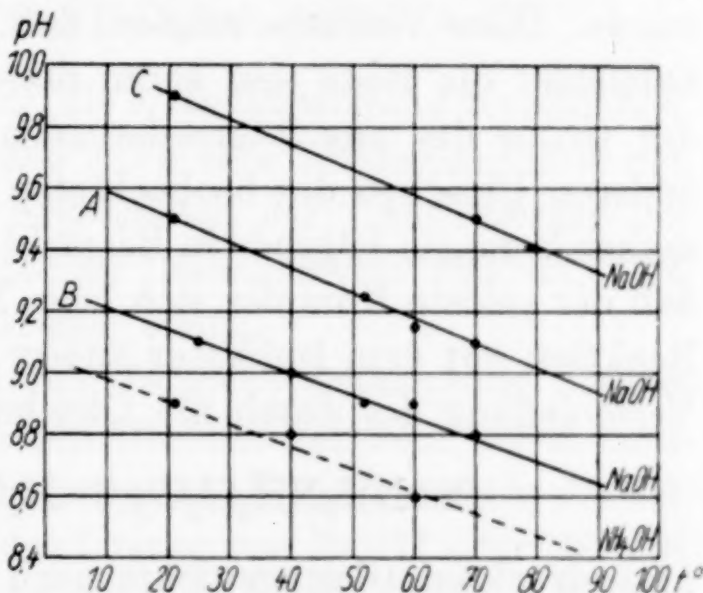


Fig. 2

Bemerkung. In allen Fällen war der Temperatureffekt umkehrbar, d. h. beim Abkühlen bis 21° bekommt man den für 21° charakteristischen p_H wieder.

Die erhaltenen Resultate sind in der Fig. 2 graphisch dargestellt. Diese Figur läßt erkennen: 1. daß eine lineare Abhängigkeit des

¹⁾ Diesen Wert benutzten wir bei den Berechnungen.

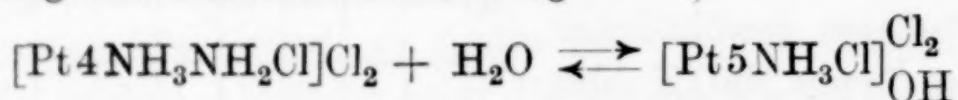
²⁾ C, B sowie die NH₄OH-Kurve sind mit Phenolphthalein, A dagegen mit Thymolblau gewonnen.

scheinbaren p_H von der Temperatur angenommen werden darf und 2. daß bei verschiedenen p_H die Geraden einander parallel verlaufen.

Wir sehen also, daß die Verminderung der basischen Färbung bei NaOH und NH_4OH viel schwächer ist, als im Falle des Amids, wobei zu bemerken ist, daß NaOH und NH_4HO sich gleichartig verhalten.

Woher rührt denn solch ein Unterschied im Verhalten von NaOH und NH_4OH einerseits und des Amids andererseits? Die wichtigsten Faktoren, die zur Erklärung des Phänomens herangezogen werden könnten, nämlich die Änderung des Dissoziationsgrades des Wassers und der Temperaturkoeffizient des Indikators, bleiben doch in beiden Fällen dieselben, so daß man sie nicht zu berücksichtigen braucht. Man könnte wohl vermuten, daß der Temperaturkoeffizient des Indikators in der Lösung des Amids, infolge des durch die Anwesenheit der Ionen $[Pt4NH_3NH_2Cl]^{++}$, Cl' und $[Pt5NH_3Cl]^{+++}$ verursachten Salzfehlers, ein anderer sein kann, als in den Lösungen von NaOH und NH_4OH .

Um diese Frage zu beantworten, wurden spezielle Versuche der Erwärmung von NaOH-Lösungen in Gegenwart von NaCl, $K_4[Fe(CN)_6]$ und $[Rh6NH_3]Cl_3$ angestellt, wobei die Konzentration der genannten Beimengungen von der Größenordnung m/500 bis m/1000 gewählt wurde. Diese Versuche zeigten, daß, wenn hier überhaupt von einem Salzfehler die Rede sein kann, dessen Größe unvergleichbar ist mit der Größe des uns interessierenden Effektes. Man muß also nach anderen Ursachen des beobachteten Effektes suchen. Als solche Ursachen kommen folgende in Betracht: 1. Man kann nämlich vermuten, daß der gelöste Komplex sich beim Erwärmen per se oder infolge der Reaktion mit dem Indikator ändert und 2. daß beim Erwärmen eine Verschiebung des durch die Gleichung



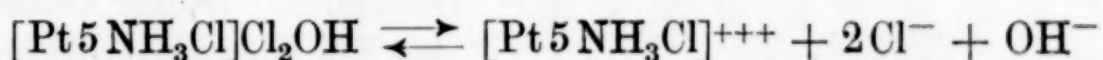
ausgedrückten Gleichgewichts nach links stattfindet.

Die erste Annahme kann sehr leicht experimentell geprüft werden. Sie wird schon durch die beobachtete Reversibilität des Effektes, d. h. durch die Möglichkeit, nach der Abkühlung den Ausgangs- p_H zu bekommen, experimentell widerlegt.

Die Stabilität des gelösten Amids tritt auch in folgenden Versuchen klar zutage. Eine m/1000-Lösung zeigt mit Phenolphthalein bei $t = 22^\circ$, $p_H = 8,7$. Eine andere Probe derselben Lösung wurde während 2 Minuten ohne Zugabe des Indikators gekocht. Darauf wurde die Lösung auf 22° abgekühlt und ergab nach der Zugabe von

Phenolphthalein einen unveränderten $p_H = 8,7$. Eben solche Resultate bekommt man auch nach vierminütigem Kochen. Es ist also klar, daß der Komplex sehr stabil ist und sich nicht unter den Versuchsbedingungen verändert. Kocht man aber die Lösung in Gegenwart des Indikators, so ist p_H nach dem Abkühlen gleich 8,5 bis 8,4, also etwas niedriger als in der frischen Lösung. Indem man einige Male diese Operation wiederholt, kann man eine völlige irreversible Entfärbung der Lösung hervorrufen. Die Reaktion des Komplexes mit dem Indikator führt also zu einer irreversiblen Farbänderung, so daß in allen Fällen, wo wir bei unseren Messungen des Effektes mit einer reversiblen Temperaturänderung zu tun haben, die Zusammenwirkung des Komplexes mit dem Indikator vernachlässigt werden kann.

Zur Erklärung des beobachteten Temperatureffekts bleibt also nur die Verschiebung des Hydratationsgleichgewichts übrig. Beim Erhitzen der Amidlösung haben wir es mit der Abspaltung des H^+ -Ions vom Ion $[Pt5NH_3Cl]^{+++}$ oder, indem wir das molekulare Schema benutzen, mit der Abspaltung des Wassermoleküls vom basischen Salze zu tun. Da wir in den verdünnten Lösungen eine vollständige Dissoziation des basischen Salzes nach der Gleichung



annehmen, scheint es zweckmäßiger, die erste Vorstellung vorzuziehen. Weiter unten werden wir sehen, daß solch eine Vorstellung über den Reaktionsmechanismus mit den Ergebnissen der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten des p_H wäßriger Lösungen von $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$ und $[Pt6NH_3]Cl_4$ in bestem Einklange steht.

Quantitativ läßt sich der durch Temperatursteigerung hervorgerufene Ansäuerungseffekt durch den direkten Vergleich der in demselben Temperaturintervall stattfindenden p_H -Veränderung in der Lösung des Amids einerseits und in der Lösung von NaOH oder NH_4OH andererseits zahlenmäßig ausdrücken (1. Verfahren). Wenn z. B. eine Erwärmung der NaOH-Lösung von 24° bis 52° eine Veränderung des scheinbaren p_H von 9,1 auf 8,9, in der Lösung des Amids aber von 9,1 auf 8,4 hervorruft, so können wir schließen, daß die durch die Anhydrierung des basischen Salzes oder infolge der fortschreitenden Dissoziation des Ions $[Pt5NH_3Cl]^{+++}$ in $[Pt4NH_3NH_2Cl]^{++}$ und H^+ bedingte Ansäuerung der Differenz beider Werte gleich ist, also $-0,5 p_H$ bzw. $+0,5 p_{OH}$ beträgt.

Die erhaltenen Werte für verschiedene Temperaturintervalle sind in der Fig. 3 zusammengestellt.

Außer dieser hypothesenfreien, rein experimentellen Methode kann der Ansäuerungseffekt auch auf Grund der klassischen Gleichung $p_{KW} = p_H + p_{OH}$ formuliert werden. Es ist bekannt, daß fast alle Indikatoren einen Temperaturkoeffizienten besitzen, d. h. entspricht

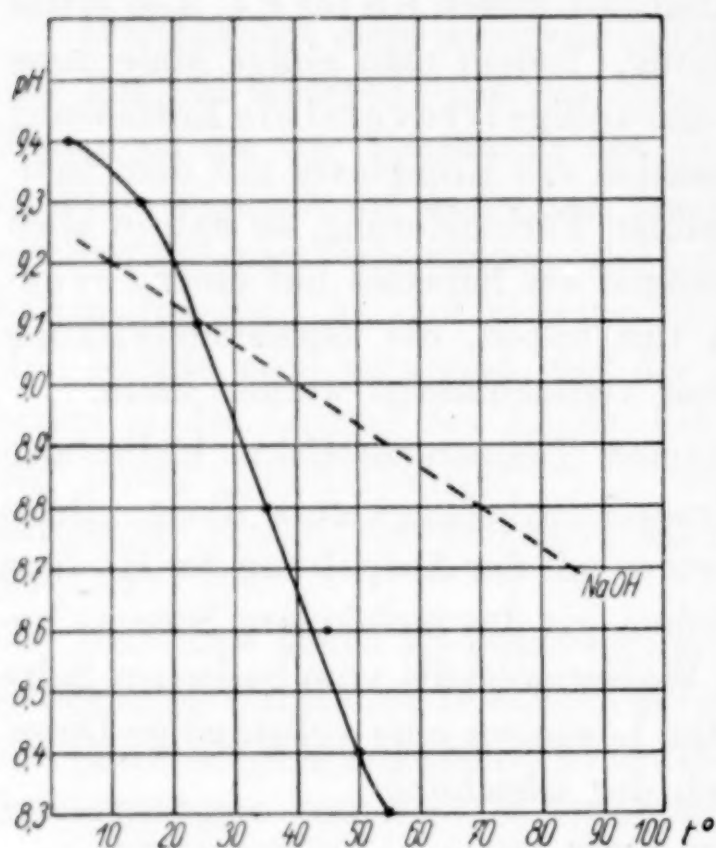


Fig. 3. $[Pt_4NH_3NH_2Cl]Cl_2$. $c = 500/m$

das vom Indikator bei 50° angegebene p_H nicht dem p_H , welches von demselben Indikator bei $t = 25^\circ$ angegeben würde.

Für Phenolphthalein, Thymolblau und die meisten anderen Indikatoren muß diese Korrektur subtrahiert werden, d. h. die genannten Indikatoren zeigen bei höheren Temperaturen einen scheinbaren p_H , der höher ist, als der wahre p_H . Derartige Korrekturen wurden von KOLTHOFF, MICHAELIS und einigen anderen Forschern bestimmt. Weiter kennen wir, daß die Dissoziationskonstante des Wassers mit steigender Temperatur sehr stark wächst. Nehmen wir jetzt den Fall der NaOH-Lösung mit $p_H = 9$. Das uns interessierende Temperaturintervall umfaßt $52^\circ - 24^\circ = 28^\circ$. Nach KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER¹⁾ haben wir

$$\text{bei } t = 24^\circ, p_{KW} = 14,02,$$

$$\text{bei } t = 52^\circ, p_{KW} = 13,25.$$

Im gegebenen Intervall ist also

$$\Delta p_{KW} = 0,77.$$

In der von uns gewählten Lösung von NaOH ist $p_H = 9,0$, $p_{OH} = 5,0$, d. h. die Konzentration der OH-Ionen ist 10^4 mal größer als die der H⁺-Ionen. Beim Übergang von 24° zu 52° ist die relative Konzentrationsvergrößerung der CH⁻-Ionen im Vergleich mit der der H⁺-Ionen sehr gering und kann deshalb in erster Annäherung vernachlässigt werden, d. h. wir können annehmen, daß in der NaOH-Lösung $p_{OH} = \text{const.}^2)$.

¹⁾ KOHLRAUSCH u. HEYDWEILLER, Ann. Phys. (4) 28 (1909), 512. Die intermediären p_{KW} -Werte wurden durch graphische Interpolation ermittelt.

²⁾ KOLTHOFF, Gebrauch der Farbindikatoren, Berlin 1926, S. 86.

Dann aber haben wir, als Folge der Gleichung $p_H + p_{OH} = p_{KW}$

$$\Delta p_H = \Delta p_{KW},$$

mit anderen Worten, daß die wahre p_H -Änderung beim Übergang von 24° bis 52° gleich Δp_{KW} , also 0,77 ist.

Die Differenz des so gefundenen und des direkt gemessenen p_H ist nichts anderes als die Temperaturkorrektur des Indikators.

Nach den Angaben von KOLTHOFF¹⁾ beträgt die Temperaturkorrektur des Phenolphthaleins im Intervall 18—70° 0,9—0,4 (nach verschiedenen Autoren). D. h. um von dem bei 70° direkt beobachteten Werte von p_H zum wahren überzugehen, muß an dem ersten die angegebene nicht allzu genau bekannte Korrektur angebracht werden. Nach unseren Messungen beträgt diese Korrektur (in demselben Intervall) $-1,0^2$.

Diese Temperaturkorrektur gilt selbstverständlich auch für die Lösung des Amids. Um aus den gefundenen, in der Tabelle 2 zusammengestellten Werten von p_H die tatsächlichen Werte zu erhalten, muß die Korrektur subtrahiert werden. Die Korrekturwerte wurden graphisch ermittelt. Durch die Subtraktion des so erhaltenen korrigierten p_H aus dem der gegebenen Temperatur entsprechenden Werte von p_{KW} erhalten wir den gesuchten p_{OH} .

Wie leicht ersichtlich, führen die beiden eben geschilderten Verfahren zu denselben Werten von p_{OH} . Ist aber p_{OH} bekannt, so ist uns auch die Temperaturabhängigkeit von $K = \frac{[OH]}{C}$ gegeben.

In der nächstfolgenden Tabelle 5 sind die direkt gemessenen (scheinbaren) und korrigierten p_H - und p_{OH} -Werte der Lösungen von $[Pt 4NH_3NH_2Cl]Cl_2$ bei verschiedenen Temperaturen sowie die Werte von K zusammengestellt.

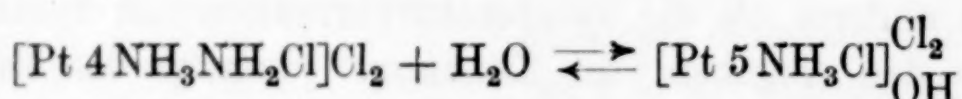
Es könnte gegen unsere Meßmethodik ein Einwand erhoben werden, nämlich daß wir die Auslaugung des Glases nicht berücksichtigen. Es soll aber vermerkt werden, daß fast in allen Fällen die Erwärmung nicht höher als bis 50° ging, wobei die Lösung auf diese Temperatur während einiger Sekunden gebracht wurde. Unter diesen Bedingungen tritt eine einigermaßen bemerkbare Auslaugung nicht zum Vorschein. Wäre aber solch ein Effekt doch vorhanden, hätte er ein dem von uns erhaltenen Ansäuerungseffekte entgegen-

¹⁾ KOLTHOFF, Gebrauch der Farbindikatoren. Berlin 1926, S. 194.

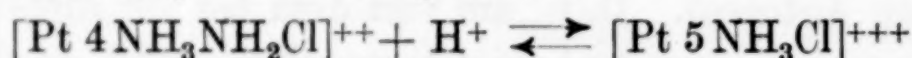
²⁾ Die von uns ermittelte Korrektur für Thymolblau beträgt in demselben Temperaturintervall $-0,9$. KOLTHOFF gibt an $-0,4$.

gesetztes Vorzeichen, so daß im schlimmsten Falle die angegebenen p_H -Werte durch Subtraktion einer jedenfalls unbedeutenden Korrektur korrigiert werden müssen.

Die in der Tabelle 5 angeführten Daten zeigen, daß die Konstante $K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$ des Gleichgewichts



oder (in Ionenform) des Gleichgewichts



mit der Temperaturzunahme stark abnimmt (etwa 5 mal im Intervall von etwa 50°).

Tabelle 5

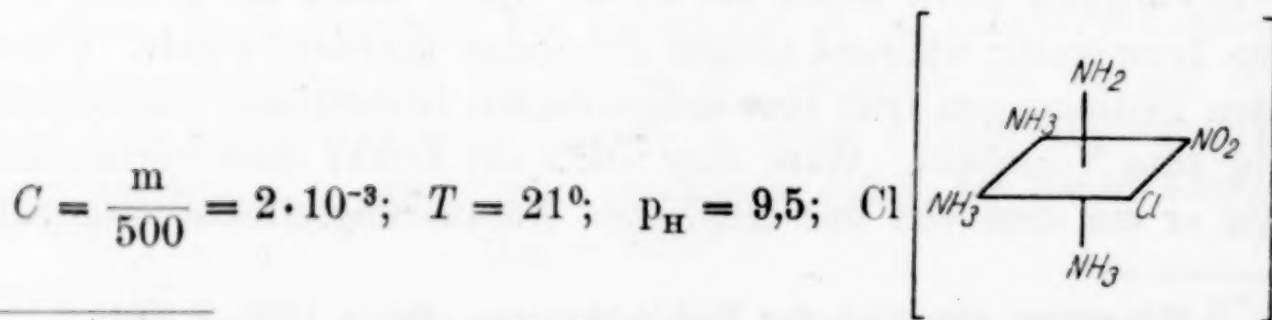
$[\text{Pt } 4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $C = m/500 = 2 \cdot 10^{-3}$ Mol. Indikator-Phenolphthalein
Erstes Verfahren

t°	Gemessener p_H	p_{OH^-} -Zunahme	p_{OH}	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$	% hydratisierter Moleküle
3—4	9,4	— 0,15	4,75	$0,91 \cdot 10^{-2}$	0,91
15—16	9,3	— 0,13	4,77	$0,85 \cdot 10^{-2}$	0,85
24	9,1	— 0 ¹⁾	4,90	$0,63 \cdot 10^{-2}$	0,63
35	8,8	+ 0,24	5,14	$0,36 \cdot 10^{-2}$	0,36
45	8,6	+ 0,42	5,32	$0,24 \cdot 10^{-2}$	0,24
50	8,4	+ 0,54	5,44	$0,18 \cdot 10^{-2}$	0,18
55	8,3	+ 0,60	5,50	$0,16 \cdot 10^{-2}$	0,16

Zweites Verfahren

t°	Gemessener p_H	$\Delta p_{H_{\text{KW}}} - \Delta p_{H_{(\text{NaOH})}}$	Korr. p_H	Der wahre $p_{\text{OH}} = p_{\text{KW}} - p_H$	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$
3—4	9,4	+ 0,61	10,01	$14,75 - 10,01 = 4,74$	$0,91 \cdot 10^{-2}$
15—16	9,3	+ 0,27	9,57	$14,34 - 9,57 = 4,77$	$0,85 \cdot 10^{-2}$
24	9,1	± 0 ¹⁾	9,1	$14,02 - 9,10 = 4,92$	$0,60 \cdot 10^{-2}$
35	8,8	— 0,26	8,54	$13,68 - 8,54 = 5,14$	$0,36 \cdot 10^{-2}$
45	8,6	— 0,47	8,13	$13,40 - 8,13 = 5,27$	$0,27 \cdot 10^{-2}$
50	8,4	— 0,58	7,82	$13,26 - 7,82 = 5,44$	$0,18 \cdot 10^{-2}$
55	8,3	— 0,68	7,62	$13,12 - 7,62 = 5,50$	$0,16 \cdot 10^{-2}$

II. Plati-nitro-chlor-amido-triamin-chlorid



¹⁾ Als normal werden hier willkürlich die Indikatorangaben bei $t = 24^\circ$ angenommen.

Tabelle 6
Die Abhängigkeit des p_H von der Verdünnung
 $t^0 = 20^0 \text{ C.}$ Indikator-Thymolblau

Konzentration	p_H	$p_{OH} = p_{KW} - p_H$	$K = \frac{[OH^-]}{C}$	% hydratisierter Moleküle
$m/500 = 2 \cdot 10^{-3}$	9,5	$14,16 - 9,5 = 4,66$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,1
$m/1000 = 1,10^{-3}$	9,3	$14,16 - 9,3 = 4,86$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,4
$m/2000 = 0,5 \cdot 10^{-3}$	9,1	$14,16 - 9,1 = 5,06$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,7
$m/4000 = 0,25 \cdot 10^{-3}$	8,9	$14,16 - 8,9 = 5,26$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2,2

Im Vergleich mit $[Pt 4 NH_3 NH_2 Cl] Cl_2$ zeigt K in diesem Falle schlechtere Konstanz, sie steigt nämlich mit der Verdünnung, was möglicherweise mit der unvollständigen Dissoziation des hydratisierten Anteiles des Komplexes bei $C = m/500$ und $m/1000$ in Verbindung steht. Solch eine Vorstellung wird durch den Gang der von TSCHERNJAEFF und CHORUNSHENKOFF¹⁾ ermittelten Leitfähigkeitswerten von $[Pt 3 NH_3 NH_2 NO_2 Cl] Cl$ gestützt. Tatsächlich ist aus den angeführten Daten ein ziemlich stark ausgeprägtes Ansteigen der molaren Leitfähigkeit im Intervalle $\mu = 500$ bis 4000 leicht ersichtlich.

μ	125	= 116	mho
μ	250	= 119	„
μ	500	= 126,1	„
μ	1000	= 134,6	„
μ	2000	= 152	„
μ	4000	= 168	„

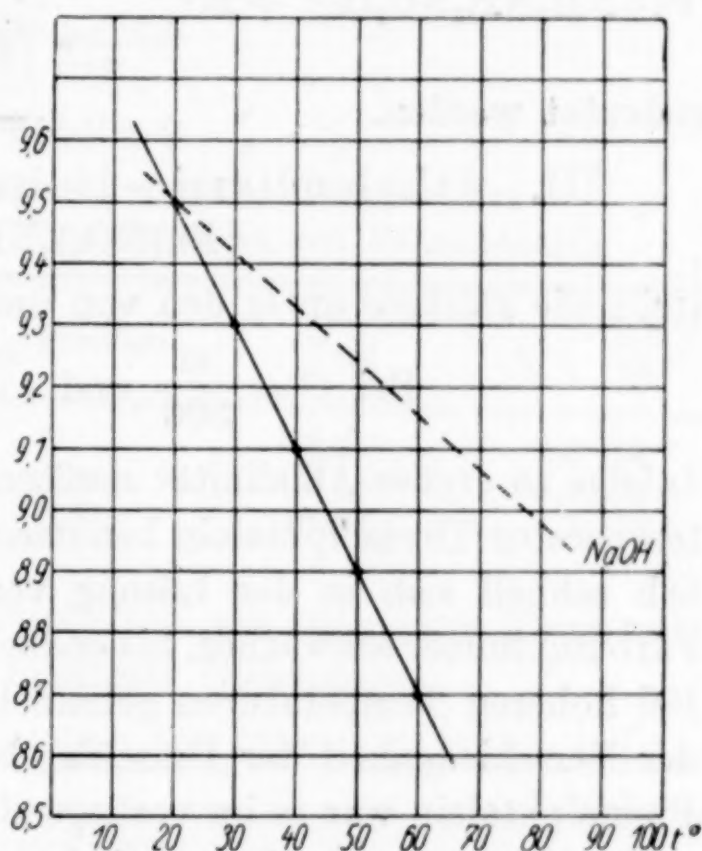


Fig. 4. $[Pt 3 NH_3 NH_2 NO_2 Cl] Cl$.
 $C = m/500$

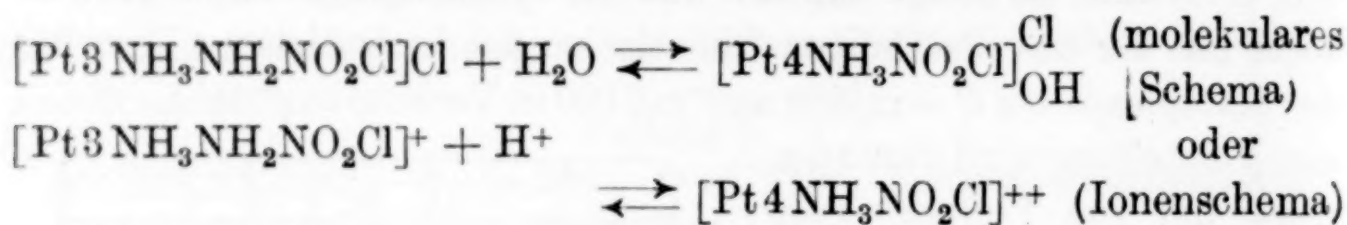
Tabelle 7
Die Abhängigkeit des p_H von der Temperatur
 $C = m/500$. Indikator Thymolblau

t^0	Gemessener p_H	Zunahme von p_{OH}	p_{OH}	$K = \frac{[OH^-]}{C}$
20	9,5	0	4,66	$1,1 \cdot 10^{-2}$
30	9,3	0,12	4,78	$0,83 \cdot 10^{-2}$
40	9,1	0,23	4,89	$0,65 \cdot 10^{-2}$
50	8,9	0,35	5,01	$0,50 \cdot 10^{-2}$
60	8,7	0,45	5,11	$0,39 \cdot 10^{-2}$

¹⁾ Die angeführten Leitfähigkeitswerte hat uns Herr S. I. CHORUNSHENKOFF freundlichst mitgeteilt, wofür wir ihm unsern Dank aussprechen.

Spezielle Versuche zeigten, daß beim Erhitzen unter Versuchsbedingungen der gelöste Komplex keine irreversible Veränderungen erleidet. Wird nämlich die Lösung auf 60° erhitzt und darauf auf die Zimmertemperatur abgekühlt, behält sie denselben p_H wie die Lösung, die keine Erwärmung erfuhr.

Wie im Falle des $[Pt4NH_3NH_2Cl]Cl_2$ haben wir auch hier eine scharfe Alkalitätsabnahme, als Folge der Temperatursteigerung. Wird der Temperatureffekt mittels des 2. Verfahrens zahlenmäßig ermittelt, bleiben die Werte naturgemäß dieselben. Der Mechanismus der Alkalitätsabnahme kann durch folgende Gleichungen:



gedeutet werden.

III. Äthylendiamin-dinitro-amido-chlor-platin $[En(NO_2)_2NH_2ClPt]$

stellt die stärkste unter den von uns untersuchten Amidobasen dar.

$$\text{Bei } C = \frac{m}{500} \text{ und } t = 22^\circ, p_H = 10,2.$$

Infolge so großer Alkalinität mußten wir für Messungen bei Zimmertemperatur Thymolphthalein benutzen, obgleich dieser Indikator ziemlich schnell sich in der Lösung verändert. Beim Stehen wird die Färbung immer schwächer, bis endlich eine völlige Entfärbung eintritt. Bei höheren Temperaturen gebrauchten wir Phenolphthalein. Wegen der Verschiedenheit der Umschlagsbereiche von Thymolphthalein und Phenolphthalein war es im vorliegenden Falle (vgl. auch weiter unten) unmöglich, nach der Messung bei t_2 wieder auf t_1 zurückzukehren und so die Umkehrbarkeit des Effekts in derselben Weise zu prüfen, wie es in den oben beschriebenen Fällen sowie bei den Ammoniakaten

Tabelle 8

Die Abhängigkeit des p_H von der Verdünnung
 $t^\circ = 22^\circ \text{ C.}$ Indikator Thymolphthalein

Konzentration	p_H	$p_{OH} = p_{KW} - p_H$	$K = \frac{[OH]}{C}$	% hydratisierter Moleküle
m/500	10,2	$14,1 - 10,2 = 3,9$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	6,3
m/1000	9,9	$14,1 - 9,9 = 4,2$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	6,3
m/2000	9,5	$14,1 - 9,5 = 4,6$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	5,0

K zeigt eine befriedigende Konstanz.

getan wurde. Doch läßt es sich zeigen, daß eine Probe der Lösung ohne Indikator auf 90° erhitzt und darauf abgekühlt nach Zugabe von Phenolphthalein denselben p_H gibt, wie eine Probe der frisch hergestellten Lösung, die überhaupt nicht erhitzt wurde.

Der hohe Prozentsatz hydratisierter Moleküle macht es verständlich, daß diese Verbindung, die, ihrem Koordinationstypus nach, ein Nichtelektrolyt sein sollte, nach den Messungen von TSCHERNJAEFF und CHORUNSHENKOFF eine bedeutende Leitfähigkeit besitzt; so bei $t = 25^\circ$:

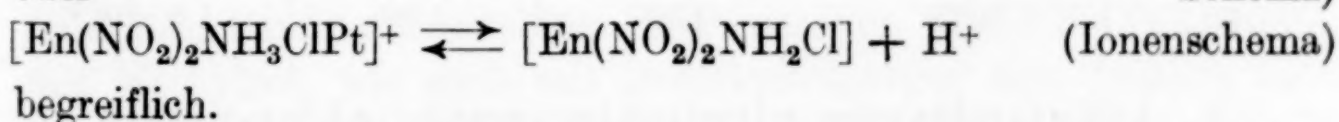
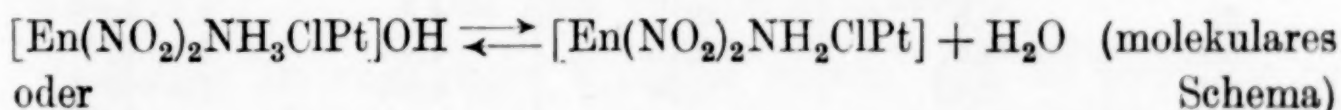
M/250	= 47,0 mho
M/500	= 51,8 „
M/1000	= 56,4 „
M/2000	= 64,8 „
M/4000	= 71,6 „

Tabelle 9

Die Abhängigkeit des p_H von der Temperatur
C = m/500. Indikatoren: Thymolphthalein und Phenolphthalein

t°	Gemessener p_H	p_{OH} -Zunahme	p_{OH}	$K = \frac{[OH']}{C}$
22	10,2	0	3,9	$6,3 \cdot 10^{-2}$
40	9,8	0,26	4,16	$3,5 \cdot 10^{-2}$
60	9,35	0,57	4,47	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Sowohl die basischen Eigenschaften, wie auch deren Temperaturabnahme, werden auf Grund folgender Gleichungen



Die abspaltenden H^+ -Ionen vereinigen sich mit den freien OH' -Ionen und vermindern dabei die aktuelle Alkalinität.

IV. Äthylendiamin-amido-chlor-nitro-chlor-platin [$EnNH_2ClNO_2ClPt$]

Diese Base ist etwas schwächer als die vorstehende: bei

$$C = m/500 \text{ und } t = 22^\circ, p_H = 9,8.$$

Doch ist die Alkalinität noch so groß, daß man auch in diesem Falle nicht ohne Thymolphthalein auskommen konnte.

Tabelle 10

Die Abhängigkeit des p_H von der Verdünnung
 $t = 22^\circ$. Indikator Thymolphthalein

Konzentration	p_H	$p_{OH} = p_{KW} - p_H$	$K = \frac{[OH']}{C}$	% hydratisierter Moleküle
m/500	9,8	14,1 - 9,8 = 4,3	$2,5 \cdot 10^{-2}$	2,5
m/1000	9,8	14,1 - 9,8 = 4,3	$5,0 \cdot 10^{-2}$	5,0
m/2000	9,6	14,1 - 9,6 = 4,5	$6,3 \cdot 10^{-2}$	6,3

K wird bei m/1000 und m/2000 ungefähr konstant. Bei m/500 ist die Dissoziation des basischen Salzes $[EnNH_3ClNO_2ClPt]OH$ in die Ionen $[EnNH_3ClNO_2ClPt]^+$ und OH' wahrscheinlich noch nicht vollständig.

Die Lösung von $[EnNH_2ClNO_2ClPt]$ gibt beim Erwärmen bis 80° und nachherigem Abkühlen auf 22° etwa 9,6 (mit Thymolphthalein). Die frisch bereitete Lösung gibt aber 9,8. Somit erleidet dabei die gelöste Substanz irgendeine Veränderung (Hydrolyse?). Der Versuch zeigt aber, daß eine Erwärmung bis 50° die Substanz unverändert läßt. Deshalb wurden die Temperaturmessungen bei 30° , 40° und 50° ausgeführt.

Tabelle 11

Die Abhängigkeit des p_H von der Temperatur
 $C = m/500$. Indikatoren: Thymolphthalein und Phenolphthalein

t°	Gemessener p_H	p_{OH} -Zunahme	p_{OH}	$K = \frac{[OH']}{C}$
22	9,8	0	4,3	$2,5 \cdot 10^{-2}$
30	9,6	0,15	4,45	$1,8 \cdot 10^{-2}$
40	9,45	0,24	4,54	$1,4 \cdot 10^{-2}$
50	9,25	0,38	4,68	$1,0 \cdot 10^{-2}$

V. Äthylendiamin-nitro-chlor-amido-chlor-platin $[EnNO_2ClNH_2ClPt]$

Diese Verbindung ist mit der vorstehenden geometrisch isomer. Die Alkalinität der beiden Isomeren ist praktisch gleich (vgl. Tab. 11). Es wäre von Interesse, eine größere Zahl der geometrisch isomeren Verbindungen in dieser Hinsicht zu untersuchen, um feststellen zu können, ob die in diesem Falle gefundene Gleichheit der basischen Eigenschaften eine Allgemeingültigkeit besitzt oder nicht (der zweite Fall ist a priori wahrscheinlicher).

Ebenso wie sein Isomeres zeigt $[EnNO_2ClNH_2ClPt]$ beim andauernden Erhitzen in der Lösung eine Verminderung des p_H . (Nach

dem Erhitzen auf 90° und nachherigem Abkühlen ist $p_H =$ etwa 9,5 anstatt 9,8). Doch wurde direkt nachgewiesen, daß eine kurze Erwärmung auf 54° keine irreversible Veränderungen hervorruft.

Tabelle 12

Die Abhängigkeit des p_H von der Verdünnung
 $t = 22^\circ$. Indikator: Thymolphthalein

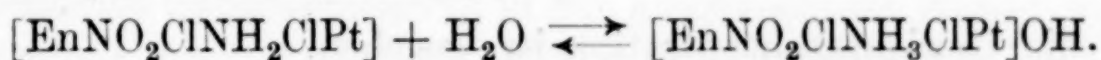
Konzentration	p_H	$P_{OH} = P_{KW} - p_H$	$K = \frac{[OH']}{C}$	% hydratisierter Moleküle
m/500	9,8	14,1 - 9,8 = 4,3	$2,5 \cdot 10^{-2}$	2,5
m/1000	9,7	14,1 - 9,7 = 4,4	$3,98 \cdot 10^{-2}$	4,0
m/2000	9,5	14,1 - 9,5 = 4,6	$5,0 \cdot 10^{-2}$	5,0

Tabelle 13

Die Abhängigkeit des p_H von der Temperatur
 $C = m/500$. Indikatoren: Thymolphthalein und Phenolphthalein

t°	Gemessener p_H	P_{OH} -Zunahme	P_{OH}	$K = \frac{[OH']}{C}$
22	9,8	0	4,30	$2,5 \cdot 10^{-2}$
32	9,4	0,32	4,62	$1,2 \cdot 10^{-2}$
40	9,2	0,49	4,79	$8,1 \cdot 10^{-3}$

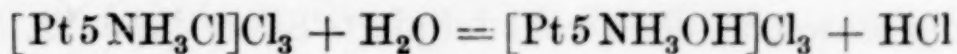
Die Hydratationsgleichung:



B. Säuren

I. Plati-chlor-pentamin-chlorid $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$ (Das Salz von TSCHUGAEFF)

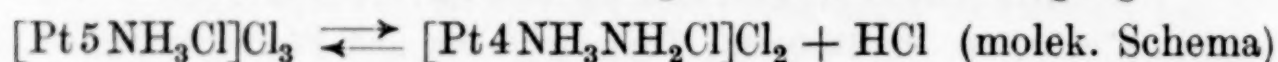
Schon die vorläufigen Versuche zeigten, daß die sorgfältig gereinigten, frisch dargestellten Präparate von $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$ sowohl mit Methylrot, wie auch mit Bromkresolpurpur eine deutlich saure Reaktion geben, wobei die Acidität mit der Temperatur steigt. Es war von Wichtigkeit, sicher nachzuweisen, daß diese saure Reaktion nicht durch irgendwelche Komplexzerstörungsreaktionen, speziell durch Hydrolyse, nach der Gleichung



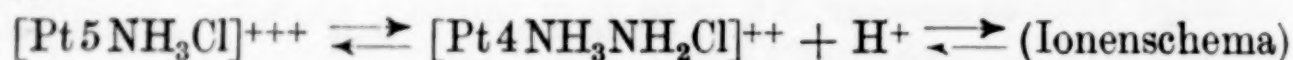
verursacht wird. Die Kontrollversuche ergaben mit voller Sicherheit, daß die letztgenannte Reaktion nicht stattfindet. Denn, falls wir eine m/500-Lösung des Pentamins, deren $p_H = 5,8$ (in einer Sonderprobe gemessen) bis zum Sieden erhitzen und darauf abkühlen, gibt sie mit Methylrot eine basische (gelbe) Färbung. Diese Erscheinung

läßt vermuten, daß beim starken Erwärmen der verdünnten Lösungen des Pentamins dieselbe Zersetzung wie beim Aufbewahren des trocknen Salzes (vgl. S. 197) eintritt. Die Aciditätsverminderung kann durch NH_3 -Abspaltung bedingt sein. Aber die eben erwähnte Erscheinung tritt nur beim starken Erhitzen oder längerem Stehenlassen zum Vorschein. Unter den Versuchsbedingungen (kurze Erwärmung von 45° bis 50°) ist p_{H} der Pentaminlösung umkehrbar. So zeigt eine frische Lösung bei $C = m/100$ und $t = 20^\circ$, $p_{\text{H}} = 5,5$ (wie mit Methylrot, so auch mit Bromkresolpurpur). Erhitzt man eine andere Probe derselben Lösung auf 44° , läßt erkalten bis 20° , fügt Methylrot dazu, so erhält man $p_{\text{H}} = 5,5$ bis $5,6$, also praktisch denselben.

Die Acidität der Pentaminlösung ist durch den Vorgang



oder



verursacht.

Quantitativ wird sie durch den Ausdruck:

$$K = \frac{[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]^{++} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]^{+++}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C},$$

wo C die Gewichtskonzentration ist, gegeben.

Tabelle 14

Die Abhängigkeit des p_{H} von der Verdünnung
 $t = 20^\circ$. Indikator: Bromkresolpurpur¹⁾

Konzentration	p_{H}	$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$	% dissoziierter Ionen [Pt 5NH ₃ Cl] ⁺⁺⁺
$C = m/100 = 1 \cdot 10^{-2}$	5,5	$1 \cdot 10^{-9}$	0,032
$C = m/200 = 0,5 \cdot 10^{-2}$	5,6	$1,3 \cdot 10^{-9}$	0,05
$C = m/400 = 0,25 \cdot 10^{-2}$	5,8	$1 \cdot 10^{-9}$	0,064
$C = m/800 = 0,125 \cdot 10^{-2}$	5,9 ₅	$0,97 \cdot 10^{-9}$	0,093
$C = m/1600 = 0,63 \cdot 10^{-3}$	6,1	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,125

Aus den angegebenen Resultaten ist es klar, daß $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ eine obwohl schwache, doch wohl definierte Säure darstellt. $K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$ zeigt eine ganz befriedigende Konstanz. Der Dissoziationsgrad der Ionen $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]^{+++}$ (nach der oben angeführten Gleichung) steigt

¹⁾ Die Konzentration der H^+ -Ionen des Wassers blieb hier unberücksichtigt, da eine derartige Korrektur den Wert der Konstante nur in sehr geringem Maße beeinflußt.

langsam mit der Verdünnung, bleibt aber immer sehr klein. Die Ordnungsgröße beträgt etwa 0,1% der Gewichtskonzentration. Solch ein kleiner Betrag des sekundär dissoziierten Anteils macht erstens den Charakter des Absorptionsspektrums und zweitens den Umstand, daß die Leitfähigkeit von $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ in den Grenzen liegt, die für die vierionigen Elektrolyte charakteristisch sind, begreiflich.

Somit haben wir in $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ eine Verbindung, die einerseits als Salz, dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetze nicht gehorcht (starker Elektrolyt), andererseits aber, als schwache Säure mit dessen Forderungen in bestem Einklang steht.

Beim Studium der Temperaturabhängigkeit von p_{H} verfahren wir in derselben Weise, wie bei den basischen Komplexen. Der Unterschied bestand nur darin, daß wir dort (vgl. S. 203) das Verhalten gegen Erwärmen der Lösungen von $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und NaOH (oder NH_4OH) verglichen, hier aber dieselbe Operation auf die gleichen p_{H} besitzenden Lösungen von $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ und HCl ausdehnen. Es wurden dabei Methylrot und Bromkresolpurpur benutzt. Über die Farbänderung von Methylrot in den schwachsauren Lösungen (Borsäure, Essigsäure, sehr stark verdünnte Salzsäure) gibt es Angaben von KOLTHOFF¹⁾. KOLTHOFF hat folgende Versuche angestellt: Eine sehr verdünnte Essigsäurelösung in gut ausgekochtem Wasser wurde mit Methylrot versetzt. Der eine Teil dieser Lösung wurde erwärmt, worauf dessen Färbung mit derselben der kalten Probe verglichen wurde. Es stellte sich dabei heraus, daß beim Erwärmen die Färbung zur basischen Seite verschoben wird. Dieselbe Erscheinung wurde auch an sehr verdünnten HCl-Lösungen beobachtet.

Wir haben die KOLTHOFF'schen Angaben für den HCl-Fall nachgeprüft und bestätigt gefunden. Beim Erwärmen wird eine nach der basischen Seite verschobene Färbung erzielt, was mit einer starken relativen Vergrößerung der OH' -Ionenkonzentration in Verbindung gebracht werden soll. Um bei den eben genannten Messungen völlig umkehrbare Effekte zu erzielen, muß man besondere Sorgfalt auf die CO_2 -Freiheit des Wassers legen. Sowohl das Kochen, als auch das Kolorimetrieren wurden in Quarzgefäßen ausgeführt. Beim Erhitzen der HCl-Lösungen wird also die Färbung zur basischen Seite verschoben, während beim Pentamin die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Das Vorhandensein des Temperatureffektes kommt hier in auffallender Weise zum Vorschein. Um die beim Erhitzen eintretende p_{H} -Änderung der $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ -Lösung quantitativ ausdrücken zu

¹⁾ J. M. KOLTHOFF, Gebrauch der Farbindikatoren, Berlin 1926, S. 89.

können, soll der gemessene p_H durch Addition der p_H -Änderung einer denselben Ausgangs- p_H besitzenden HCl-Lösung, wobei die beiden Lösungen von t_1 und t_2 erhitzt werden, korrigiert werden. Diese Korrektur ist nichts anderes, als die Temperaturkorrektur des Indikators. Für Methylrot beträgt sie im Intervalle 20° bis 80° nur 0,3 (p_H steigt von 5,5 auf 5,8).

KOLTHOFF gibt für die Änderung des Indikatorkoeffizienten zwischen 18° und 70° den Wert 0,2 an. Diese Koinzidenz kann als befriedigend betrachtet werden.

Die Korrekturen wurden graphisch ermittelt (vgl. Fig. 5). In dieser Figur wird die p_H -Änderung einer HCl-Lösung, die $p_H = 5,5$ bei $t = 20^\circ$ besaß, nebst der $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$ -Kurve angegeben¹⁾. Zahlenmäßiges Material über die Temperaturabhängigkeit der Acidität von $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$ -Lösungen ist in der Tabelle 15 zusammengestellt. In der dritten Spalte sind die graphisch ermittelten Korrekturen (Δp_H der HCl-Lösungen) angebracht.

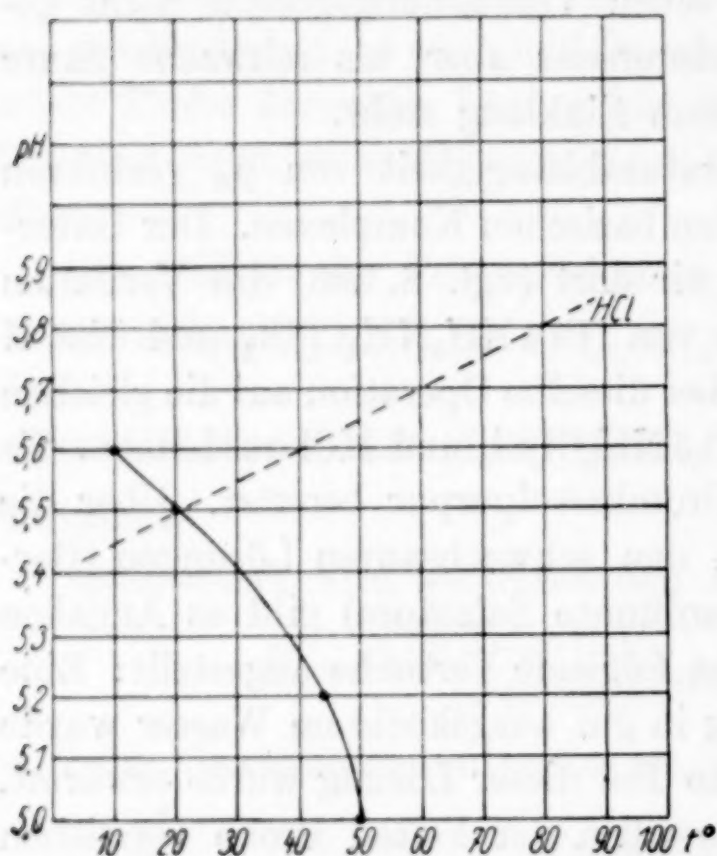


Fig. 5. $[Pt5NH_3Cl]Cl_3$

Tabelle 15

$C = m/100$. Indikator: Methylrot

t°	Gemessener p_H	Δp_H	p_H corr.	$K = \frac{[H^+]^2}{C}$	% dissoziierter Ionen $[Pt5NH_3Cl]^{+++}$
10	5,6	+ 0,05	5,65	$0,5 \cdot 10^{-9}$	0,022
20	5,5	± 0	5,5	$1 \cdot 10^{-9}$	0,032
44	5,2	- 0,13	5,07	$5,5 \cdot 10^{-9}$	0,085
50	5,0	- 0,15	4,85	$2 \cdot 10^{-8}$	0,130

II. Plati-hexamin-chlorid $[Pt6NH_3]Cl_4$

besitzt auch deutlich ausgeprägte saure Eigenschaften. Bei

$C = m/1000$ und $t = 23^\circ$, $p_H = 5,9$

(sowohl mit Methylrot, wie auch mit Bromkresolpurpur).

¹⁾ Eine andere HCl-Lösung, die $p_H = 5,6$ bei $t = 10^\circ$ besaß, ergab eine der gezeichneten parallel verlaufende Gerade.

Der gelöste Komplex ist ganz beständig. Wird die Hexaminlösung (m/500 oder m/100) während einiger Minuten gekocht, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und nach Indikatorzugabe auf ihr p_H geprüft, so erhält man Werte, die mit den an frischen, ungekochten Lösungen erhaltenen völlig identisch sind.

Tabelle 16
Die Abhängigkeit des p_H von der Verdünnung
 $t = 20^{\circ}$. Indikator: Methylrot¹⁾

Konzentration	p_H	$K = \frac{[H^+]^2}{C}$	% dissoziierter Ionen [Pt 6NH ₃] ⁺⁺⁺⁺
$C = m/159 = 0,63 \cdot 10^{-2}$	5,5	$1,63 \cdot 10^{-9}$	0,05
$C = m/318 = 0,32 \cdot 10^{-2}$	5,6	$1,95 \cdot 10^{-9}$	0,08
$C = m/636 = 0,16 \cdot 10^{-2}$	5,8	$1,58 \cdot 10^{-9}$	0,10
$C = m/1272 = 0,08 \cdot 10^{-2}$	5,9	$1,99 \cdot 10^{-9}$	0,16

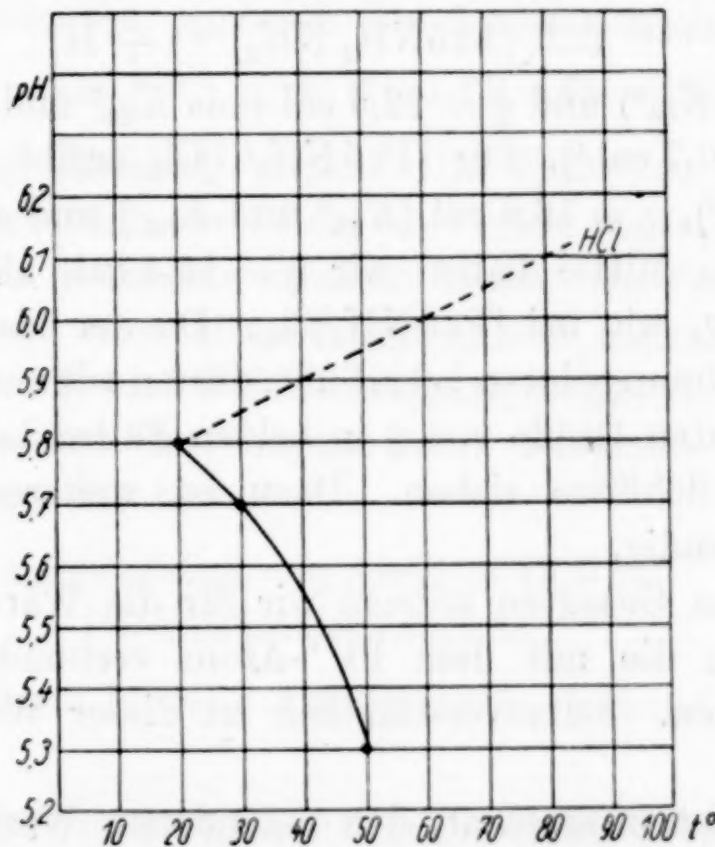


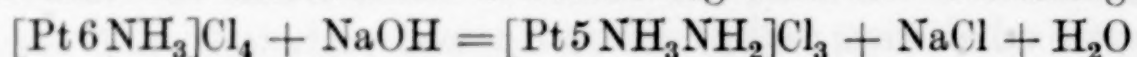
Fig. 6. [Pt6NH₃]Cl₄. $C = m/500$

Tabelle 17
Die Abhängigkeit des p_H von der Temperatur
 $C = m/500$. Indikator: Methylrot

t°	Gemessen p_H	Δp_H	$p_{H \text{ corr}}$	$K = \frac{[H^+]^2}{C}$	% dissoziierter Ionen [Pt 6NH ₃] ⁺⁺⁺⁺
20	5,8	0	5,8	$1,27 \cdot 10^{-9}$	0,079
30	5,7	- 0,05	5,65	$2,5 \cdot 10^{-9}$	0,089
50	5,3	- 0,15	5,15	$2,5 \cdot 10^{-8}$	0,143

¹⁾ Ebenso wie im Falle von [Pt·5NH₃Cl]Cl₃ blieb auch hier die H-Ionenkonzentration des Wassers unberücksichtigt.

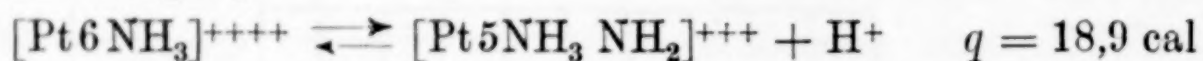
Somit ist die saure Natur des Hexamins völlig charakterisiert, wodurch auch die Richtigkeit der von einem von uns, auf Grund spektraler Untersuchung gemachten Annahme, daß $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$ unter dem OH' -Einfluß die Umwandlung nach der Gleichung:



erleidet, bestätigt wird. $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$ verhält sich dem $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ganz analog. K von Hexamin ist etwas größer als beim Pentamin.

Mittels der Isochore von VAN'THOFF versuchten wir die ungefähre Größe des Wärmeeffekts der Amidoreaktion abzuschätzen. Da der Messungsfehler 0,1 p_{H} beträgt, benutzten wir möglichst breite Temperaturintervalle.

Mittels der integrierten Gleichung $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$ erhalten wir für den Vorgang



(aus K_{20}^0 und K_{50}^0) und $q = 22,5 \text{ cal}$ (aus K_{30}^0 und K_{50}^0). Im Mittel ist also $q = 20,7 \text{ cal}^1$. Für $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ergibt sich $q = 15,3 \text{ cal}$ (K_{20}^0 und K_{44}^0), $q = 16,8 \text{ cal}$ (K_{10}^0 und K_{50}^0) und $q = 14,1 \text{ cal}$ (K_{10}^0 und K_{44}^0). Im Mittel haben wir $q = 15,4 \text{ cal}$, also von derselben Größenordnung, wie bei $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$. Da der Messungsfehler sehr stark die Berechnungsdaten beeinflußt, dürfen wir aus der Verschiedenheit der absoluten Größe von q in beiden Fällen keine einigermaßen weitgehenden Schlüsse ziehen. Dazu ist weiteres experimentelles Material notwendig.

Nach allem Gesagten können wir für die Wärme der H^+ -Ionen Anlagerung an die mit dem Pt^{IV} -Atom verbundene NH_2 -Gruppe 18 cal annehmen. Selbstverständlich ist dieser Wert orientierender Natur.

Es erscheint interessant, den gefundenen Wert von q mit dem aus der Temperaturabhängigkeit von K bei den Amiden berechenbaren zu vergleichen.

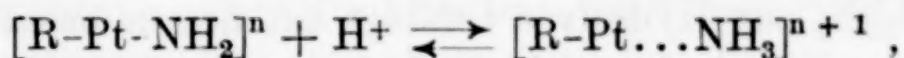
So haben wir für $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ $q = 9,16 \text{ cal}$ (K_{24}^0 und K_{50}^0), $q = 8,3 \text{ cal}$ (K_{24}^0 und K_{45}^0), $q = 6 \text{ cal}$ (K_3^0 und K_{50}^0), $q = 8,2 \text{ cal}$ (K_{15}^0 und K_{50}^0). Für $[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ haben wir $q = 4,2 \text{ cal}$ (K_{20}^0 und K_{50}^0), $q = 5,1 \text{ cal}$ (K_{30}^0 und K_{60}^0), $q = 5,1 \text{ cal}$ (K_{20}^0 und K_{60}^0).

Für $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}]$, $q = 6,8$ (K_{22}^0 , K_{60}^0), $q = 6,14$ (K_{22}^0 , K_{40}^0), $q = 7,4 \text{ cal}$ (K_{40}^0 , K_{60}^0).

¹⁾ Falls wir die Werte von K_{30}^0 und K_{20}^0 zur Rechnung benutzen, erhalten wir $q = 12,3$. Da aber die p_{H} -Differenz für 20 und 30° sehr gering ist, kann der Fehler 100% betragen.

Für die beiden anderen Amidodiamine wurden die Rechnungen, infolge der etwas geringeren Meßgenauigkeit (vgl. S. 210) nicht ausgeführt.

Wir sehen also, daß die Werte des Wärmeeffekts der Reaktion



wobei R symbolisch die Gesamtheit anderer fünf am Pt^{IV} haftender, Substituenten, — die Haupt-, und ... die Nebenvalenz darstellt, für verschiedene Repräsentanten dieser Verbindungsklasse in den Grenzen 4—9 cal liegen. Im Mittel beträgt q_{Amid} 6,8 cal.

Diese Zahlen (die, nochmals wiederholt, nur orientierender Natur sind) stehen mit der Vorstellung, daß wir beim Erwärmen der Lösungen wie der Ammoniakate, so auch der Amide des vierwertigen Platins, mit einem und demselben Vorgang, nämlich mit der H^+ -Ionenspaltung von dem Ammoniakation, wodurch das Amidion nach dem Schema



entsteht, im guten Einklang stehen. Im Falle des Ammoniakats wird unter dem Verbrauch von 18 cal ein Proton abgespalten, welches dabei als freies Ion in Lösung erhalten bleibt. Im Falle der Amide (alkalische Reaktion) wird dieser Vorgang von einem exothermischen Vorgang der H^+ und OH' -Vereinigung begleitet, wodurch eine teilweise Kompensation des Wärmeeffekts zustande kommt. Im idealen Falle sollten wir haben

$$q_{\text{Ammoniakat}} = q_{\text{Amid}} + 13,6 \text{ cal} \\ (\text{Neutralisationswärme}).$$

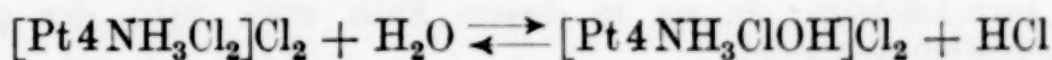
Tatsächlich besteht im Mittel $q_{\text{Ammoniakat}} - q_{\text{Amid}} = 11,2 \text{ cal}$.

III. Plati-dichloro-tetramin-chlorid

Zwei sorgfältig gereinigte Präparate verschiedener Herstellung zeigten mit Bromthymolblau und Bromkresolpurpur einen und denselben p_{H} , nämlich bei

$$C = m/1000, t = 22^\circ, p_{\text{H}} = 6,3$$

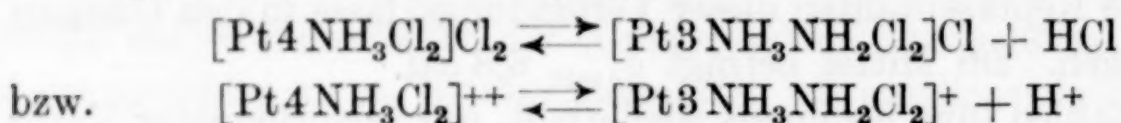
(p_{H} des Wassers 7,0 nach Bromthymolblau). Beim längeren Stehen wird eine irreversible Aciditätssteigerung, die wahrscheinlich durch Hydrolyse nach der Gleichung



bedingt ist, beobachtet.

Die frisch hergestellte Lösung zeigt $p_H = 6,3$, nach 4 Tagen wird $p_H = 5,2$ (Methylrot). Infolge dieser Erscheinung wurde die Temperaturabhängigkeit der Acidität nicht näher untersucht.

Von besonderem Interesse ist der Umstand, daß, obgleich $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ zur Hydrolyse befähigt ist, dessen primäre Acidität doch geringer ist, als bei nicht hydrolysierbaren $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ und $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$. Nehmen wir an, daß die Acidität der frisch hergestellten Lösung nur durch den Vorgang

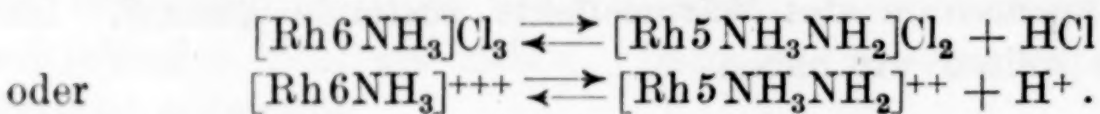


bedingt ist, so beträgt $K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C} = 1,6 \cdot 10^{-10}$.¹⁾

Zieht man die oben skizzierte Hydrolyse in Betracht, so kann K vielleicht noch etwas verkleinert werden.

Rhodium-Hexaminchlorid $[\text{Rh}6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$

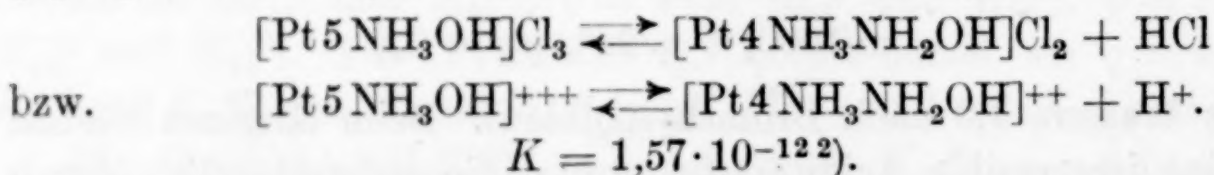
p_H dieser Verbindung bietet in bezug auf einige weiter unten diskutierte Fragen großes Interesse. Bei $C = m/200$ und $t = 20^\circ$ ist $p_H = 6,5$ (Bromthymolblau). p_H des Wassers betrug 6,9. Beim Erwärmen wird eine sehr schwache umkehrbare Ansäuerung beobachtet. Die Dissoziationsgleichung lautet:



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C} = 7,2 \cdot 10^{-12}$$
.²⁾

Plati-hydroxo-pentamin-chlorid $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Bei $C = m/100$ und $t = 20^\circ$ ist $p_H = 6,6$ (p_H des Wassers 6,8 bis 7,0). Dieser p_H wurde sowohl mit Bromthymolblau wie auch mit Bromkresolpurpur erhalten. Beim Erwärmen findet eine umkehrbare Ansäuerung statt. Somit besitzt die Verbindung sehr schwach ausgeprägte saure Eigenschaften. Die Dissoziationsgleichung:



¹⁾ Bei der Berechnung von K wurde die H^+ -Ionen-Konzentration des Wassers berücksichtigt, da sie in diesem Falle etwa 20% der gesamten H^+ -Konzentration ausmacht.

²⁾ Dieser Wert ist ebenfalls durch Berücksichtigung der H^+ -Konzentration des Wassers korrigiert.

Plati-dihydroxo-tetramin-chlorid $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$

$C = m/400, t = 20^\circ, p_H = 6,8$ (Bromthymolblau). p_H des Wassers = 6,9 (Bromthymolblau).

Die Verbindung ist praktisch neutral. Wirft man $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ in auf Bromthymolblau neutral reagierendes Wasser, so wird eine schwache Bläuung, die auf sehr schwach basische Eigenschaften der Substanz hindeutet, beobachtet. Beim Schütteln wird diese äußerst schwache Alkalinität durch Aufnahme des sich lösenden CO_2 sofort vernichtet.

Es wurden noch qualitative Versuche mit $[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_4]\text{cis}$ und $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ angestellt. Die Zugabe dieser Salze zum neutralen, mit Bromthymolblau gefärbten Wasser ruft keine Farbänderung hervor, woraus auf die neutrale Reaktion der beiden Verbindungen geschlossen wurde.

Die Diskussion der Resultate

Was die basischen Eigenschaften der untersuchten Amide anbetrifft, so sind die diesbezüglichen Daten in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18

Formel	p_H bei $C = m/500$	$K = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$
$[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$	9,1	$0,6 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Pt}3\text{NH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$	9,5	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}]$	10,2	$6,3 \cdot 10^{-2}$
$[\text{EnNO}_2\text{ClNH}_2\text{ClPt}]$	9,8	$2,5 \cdot 10^{-2}$
$[\text{EnNH}_2\text{ClNO}_2\text{ClPt}]$	9,8	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Am stärksten sind die basischen Eigenschaften bei den drei Amidodiaminen ausgeprägt.

Darauf folgt das Amidotriamin und endlich das Amidotetramin. Unter den drei Diaminen ist $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}]$ etwas stärker basisch, als die beiden geometrischen Isomeren



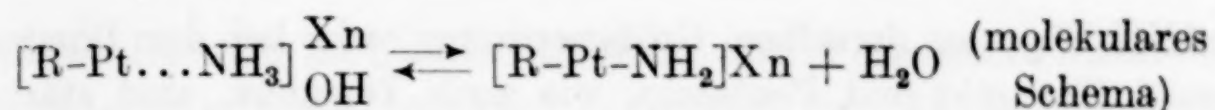
Der Anschaulichkeit wegen haben wir die p_H -Werte der Amide mit den p_H -Werten solcher Basen, wie NH_3 , Pyridin und Anilin ver-

gegeben. Für NH_3 ist bei $C = m/500$ und $t = 18^\circ$, $p_H = 10,25$, für Pyridin = 8,25, für Anilin = 7,95. Somit ist $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}]$ als Base dem Ammoniak praktisch gleichwertig. Alle untersuchten Amide sind viel stärkere Basen als Pyridin und Anilin.

Die basischen Eigenschaften der Amide sind durch die Fähigkeit der Komplexe, Wasserstoffionen zu binden, wodurch eine gewisse Menge OH^- -Ionen in Freiheit gesetzt wird, verursacht. Im Falle des $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ können wir sicher behaupten, daß diese Verbindung nicht infolge des geringen Dissoziationsgrades des basischen Salzes $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]_{\text{OH}}^{\text{Cl}_2}$, sondern nur infolge schwacher Hydratation als schwache Base fungiert. Solch eine Ansicht wird außer den S. 202 angeführten Gründen durch die Ergebnisse des Studiums der Absorptionsspektren von $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ unterstützt¹⁾. Die Spektren von $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ sind gänzlich verschieden. Wäre $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ beim Lösungsvorgange unter Bildung des schwach dissoziierten basischen Salzes $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]_{\text{OH}}^{\text{Cl}_2}$ hydratisiert, würde dieser Farbenunterschied schwer zu erklären sein. Alle Angaben der Spektrochemie der Komplexverbindungen sprechen dafür, daß bei konstanter Konstitution und Konfiguration des Komplexkations die nicht komplexen Anionen nur dann das Spektrum einigermaßen stark beeinflussen, falls sie per se gefärbt sind (in weitem Sinne des Wortes). Hätten wir mit einer allmählich dissoziierenden schwachen Base zu tun, so sollte der Ausdruck $K = \frac{[\text{OH}]^2}{C}$ konstant sein. Es ist aber nicht der Fall. Über die Ursachen der Inkonstanz von $K = \frac{\text{OH}}{C}$ beim Amidotriamin und den geometrisch isomeren Amidodiaminen, vgl. S. 209. Falls es möglich wäre, konzentriertere Lösungen der Amide zu untersuchen, könnte man vielleicht eine viel schärfere Konzentrationsabhängigkeit von $K = \frac{[\text{OH}]}{C}$ beobachten.

Die für alle untersuchten Amide charakteristische Temperaturabnahme der Alkalinität (Ansäuerungseffekt) wird durch die Hydratationsgleichung

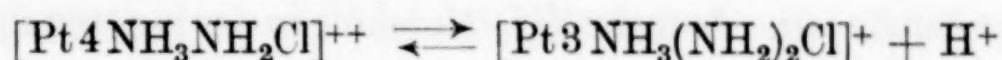
¹⁾ A. A. GRÜNBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 138 (1924), 333.



oder $[\text{R-Pt}\dots\text{NH}_3]^{n+1} \rightleftharpoons [\text{R-Pt-NH}_2]^n + \text{H}^+$ (Ionenschema)
ausgedrückt.

Über die Frage, welche von diesen Vorstellungen vorzuziehen ist, vgl. S. 205.

Die Dehydratationswärme der Amide beträgt im Mittel etwa 7 cal (vgl. S. 219). Es soll noch bemerkt werden, daß die Amide wahrscheinlich auch nach dem Typus



dissoziieren können, also auch sehr schwache saure Eigenschaften besitzen. Dieser Dissoziationstypus ist aber äußerst gering ausgeprägt. Derartige Umwandlungen kann man nur durch konzentrierte Laugen hervorrufen¹⁾.

Was die Pt^{IV} -Ammoniakate anbetrifft, müssen wir nochmals konstatieren, daß diese Verbindungen saure Eigenschaften besitzen. Der Stärke der sauren Funktion nach bilden sie die Reihe: Hexamin > Pentamin > Tetramin > Diamin. Hexamin- und Pentaminchloride sind fast gleich starke Säuren, Tetramin ist schon bedeutend schwächer, cis-Diamin reagiert praktisch neutral.

Die sauren Eigenschaften der Plati-Ammoniakate sind in der Tab. 19 zusammengestellt.

Tabelle 19

Formel	p_{H} bei $m/1000^2)$	$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$
$[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$	5,9	$1,7 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$	6,0—6,1	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	6,3	$1,6 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{Cl}_4]\text{-cis}$	neutral	—

Ebenso wie im Falle der Basen, wird auch hier der Vergleich mit den Lösungen gewöhnlicher Säuren ausgeführt. Bei $C = m/1000$ und $t = 18^\circ$ besitzt Borsäure $p_{\text{H}} = 6,13$, Kohlensäure = 4,76, Phenol = 6,5³⁾. Somit sind die Säureeigenschaften von $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ und

¹⁾ Vgl. TSCHUGAEFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 137 (1924), 1.

²⁾ Die Konzentration $M/1000$ wurde gewählt, da $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ und $[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3\text{Cl}_4]$ sehr schwach löslich sind.

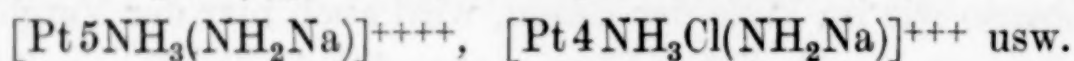
³⁾ KOLTHOFF, Gebrauch der Farbenindikatoren.

$[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$ von derselben Größenordnung wie bei der Borsäure. Sowohl Hexamin und Pentamin, wie auch Tetramin, sind stärkere Säuren als Phenol.

Die sauren Eigenschaften der Pt^{IV} -Ammoniakate, die auf Grund des Ansäuerungseffektes bei den Amidlösungen vorausgesagt werden konnten, scheinen auf den ersten Blick paradox zu sein. In der Tat ist man gewohnt zu denken, daß die NH_3 -Moleküle basische Eigenschaften besitzen, und daß deren Ansammlung in der inneren Sphäre des Komplexes eher eine Steigerung der basischen Eigenschaften des Komplexmoleküls hervorrufen sollte. Unsere Resultate geben gerade das Umgekehrte an. Je mehr NH_3 -Moleküle in der inneren Sphäre des Plati-Ammoniakats enthalten sind, desto größer ist dessen Acidität. Die Erklärung dieser Tatsache besteht darin, daß Ammoniak an sich gar keine Base ist. Basische Eigenschaften besitzt die wäßrige NH_3 -Lösung, da ein Teil der gelösten Ammoniakmoleküle sich mit den H^+ -Ionen des Wassers unter Bildung von NH_4^+ verbindet, wodurch eine gewisse Menge OH^- -Ionen frei wird. Der im Komplex enthaltene Ammoniak kann aber nicht mit Wasser geschiedeterweise reagieren und es tritt dabei seine Natur als einer zur Wasserstoffionenabspaltung gewissermaßen fähigen Verbindung in den Vordergrund. Über die Faktoren, die den Dissoziationsgrad des komplex verbundenen NH_3 -Moleküls als Säure zu vergrößern vermögen, wird weiter unten die Rede sein.

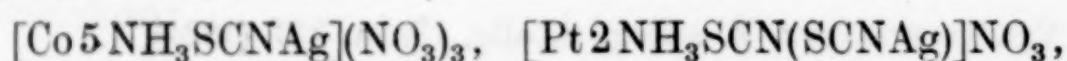
Die Verbindungen $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ usw. stellen einerseits Salze der Basen $[\text{Pt}6\text{NH}_3](\text{OH})_4$, $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}](\text{OH})_3$ usw., andererseits aber schwache Säuren dar. Über dessen Verhalten dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz gegenüber, vgl. S. 215 und 217.

Es sind eigentlich die Ionen $[\text{Pt}6\text{NH}_3]^{++++}$, $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]^{+++}$, $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{Cl}_2]^{++}$ usw., die als Säuren fungieren. Bleibt man auf dem Boden der klassischen Definition, die ein Salz als Produkt der Substitution des Säure-Wasserstoffs durch Metall betrachtet, so müssen Salze dieser eigenartigen Säuren folgendermaßen



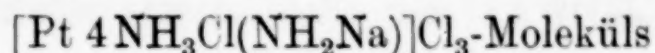
formuliert werden.

Durch die schon mehrmals bewiesene Existenz der Komplexe, die als Liganden Salz-moleküle (z. B.

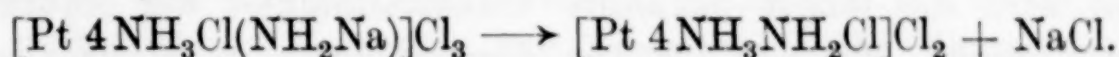


auch das Salz von WILM) enthalten, ist die prinzipielle Existenzmöglichkeit derartiger koordiniertes Natriumamid enthaltender Salze

gegeben. Da aber bei Na die Fähigkeit, sich in die innere Sphäre der Komplexe einzulagern, schwach ausgeprägt ist, so bewirkt dieser Umstand in Gesamtheit mit den Löslichkeitsverhältnissen den praktisch vollständigen Zerfall des hypothetischen

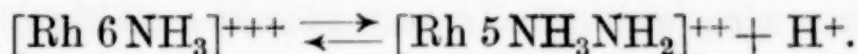


nach der Gleichung



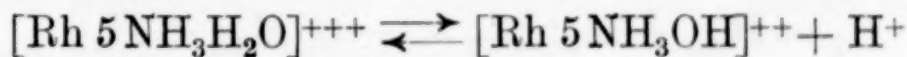
Die Ionen $[\text{Pt } 6\text{NH}_3]^{++++}$ und $[\text{Pt } 5\text{NH}_3\text{Cl}]^{+++}$ sind den unlängst von J. N. BRÖNSTED und VOLQUARTZ¹⁾ untersuchten Aquoionen vom Typus $[\text{Co } 5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{+++}$, $[\text{Co } 4\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++}$, $[\text{Al } 6\text{H}_2\text{O}]^{+++}$ usw. völlig analog. Der Unterschied besteht nur darin, daß in einem Falle die Protone den H_2O , im anderen den NH_3 -Molekülen entspringen. Es ist sogar möglich, ein zahlenmäßiges Verhältnis der Dissoziationsgrade komplexgebundener H_2O - und NH_3 -Moleküle aufzustellen.

Nach S. 220 dissoziiert $[\text{Rh } 6\text{NH}_3]^{+++}$ nach der Gleichung:



Die Dissoziationskonstante $K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$ beträgt $7,2 \cdot 10^{-12}$.

Unter den acht von BRÖNSTED und VOLQUARTZ untersuchten Aquokationen befindet sich aber auch das Aquo-Pentamin-rhodium-Kation $[\text{Rh } 5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{+++}$, welches laut der Gleichung:



zu dissoziieren vermag.

Die Dissoziationskonstante $K = 5,36 \cdot 10^{-7}$. (Dieser Wert wurde von BRÖNSTED und VOLQUARTZ für $C = m/100$ und $t = 15^\circ$ mittels der Diazoessigesterkatalyse festgestellt.)

Indem wir die sehr geringe durch die von den Ammoniakmolekülen des $[\text{Rh } 5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{+++}$ sich abspaltenden H^+ -Ionen hervorgerufene Korrektur vernachlässigen, konstatieren wir, daß das Verhältnis der Konstanten von $[\text{Rh } 5\text{NH}_3\text{NH}_2]^{+++}$ und $[\text{Rh } 5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{+++}$ von der Größenordnung 10^5 ist. Das heißt, komplexgebundenes Wasser ist 10^5 mal stärker dissoziiert, als das komplexgebundene Ammoniak. Dieses Verhältnis gibt uns den Schlüssel zum näheren Verständnis mehrerer Erscheinungen. Vor allem wird es begreiflich, weshalb NH_3 in wäßriger Lösung nicht in merklicher Weise nach dem Typus $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$ dissoziieren vermag. Denn nehmen

¹⁾ J. N. BRÖNSTED u. VOLQUARTZ, Z. phys. Chem. 134 (1928), 97.

wir in erster Annäherung an, daß auch den freien NH_3 und H_2O -Molekülen dasselbe Konstantenverhältnis eigen ist, so soll die Dissoziationskonstante von NH_3 von der Größenordnung 10^{-19} sein. Dieser Wert ist auf $t = 18^\circ$ bezogen. Für $t = -70^\circ \text{C}$ gibt K. FREDENHAGEN $1,35 \cdot 10^{-22}$ an.¹⁾

Schreiten wir weiter in das Gebiet der Komplexverbindungen über, so wird die längst bekannte Unbeständigkeit der Aquosalze des vierwertigen Platins, die zur Umwandlung in Hydroxosalze neigen, ebenso verständlich. Bei der Annahme, daß das am Beispiele des Rhodiums aufgestellte Dissoziationskonstanten-Verhältnis von NH_3 und H_2O auch für den Fall von Pt^{IV} gültig bleibt (was gewiß nur annähernd richtig sein kann), haben wir

$$\frac{K_{\text{Aquo}}}{K_{\text{Ammoniakat}}} = 10^5, \text{ wo } K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{[\text{H}^+]^2_{\text{Aquo}}}{[\text{H}^+]^2_{\text{Ammoniakat}}} = 10^5.$$

Bezeichnen wir jetzt die totale (direkt meßbare) H^+ -Ionenkonzentration in den Lösungen des Ammoniakats und des Aquosalzes entsprechend mit H_1 und H_2 , die Konzentration der in beiden Fällen vom Komplex stammenden H^+ -Ionen mit H_{Am} und H_{Aq} und schließlich die Konzentration der H^+ -Ionen des Wassers mit H_0 , so haben wir

$$\text{H}_1 = \text{H}_{\text{Am}} + \text{H}_0; \text{p}_{\text{H}1} = -\lg [\text{H}_{\text{Am}} + \text{H}_0]$$

$$\text{H}_2 = \text{H}_{\text{Aq}} + \text{H}_0; \text{p}_{\text{H}2} = -\lg [\text{H}_{\text{Aq}} + \text{H}_0].$$

D. h.:

$$\text{H}_{\text{Am}} = 10^{-\text{p}_{\text{H}1}} - \text{H}_0$$

$$\text{H}_{\text{Aq}} = 10^{-\text{p}_{\text{H}2}} - \text{H}_0$$

und

$$\frac{\text{H}_{\text{Am}}}{\text{H}_{\text{Aq}}} = \frac{10^{-\text{p}_{\text{H}1}} - \text{H}_0}{10^{-\text{p}_{\text{H}2}} - \text{H}_0} = 10^{-2,5}.$$

Für die Fälle, wo man H_0 im Vergleich mit H_{Am} und H_{Aq} vernachlässigen kann, kann dieser Ausdruck durch einen einfacheren, nämlich durch

$$\text{p}_{\text{H}1} - \text{p}_{\text{H}2} = 2,5$$

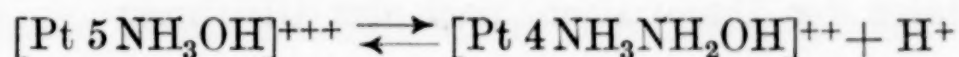
ersetzt werden.

Besitzt also eine $[\text{Pt} 6 \text{NH}_3]\text{Cl}_4$ -Lösung bei $C = m/100$ und $t = 22^\circ$, $\text{p}_{\text{H}} = 5,4$, so müßte die $[\text{Pt} 5 \text{NH}_3 \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_4$ -Lösung unter denselben Bedingungen $\text{p}_{\text{H}} = 5,4 - 2,5 = 2,9!$ liefern. Um den Aciditätsgrad solch einer Lösung schätzen zu können, braucht nur

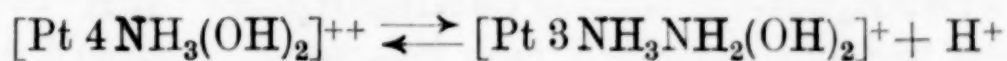
¹⁾ K. FREDENHAGEN, Z. phys. Chem. 134 (1928), 33.

daran erinnert zu sein, daß eine $m/100$ -Lösung von $\text{HCl} = 2,0$ besitzt. Indem wir das ungefähre Verhältnis der Aquo- und Hydroxoform in der Lösung von $[\text{Pt } 5 \text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_4$ abschätzen wollen, können wir annehmen, daß der Prozentsatz dissoziierter $[\text{Pt } 5 \text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{++++}$ -Ionen 10^{25} mal größer als im Falle der $[\text{Pt } 6 \text{NH}_3]^{++++}$ -Ionen unter gleichen Konzentrations- und Temperaturbedingungen sein muß. Bei $C = m/100$ und $t = 22^\circ$ erscheinen im Falle von $[\text{Pt } 6 \text{NH}_3]\text{Cl}_4$ nur etwa $0,05\%$ der Gesamtheit der Ionen sekundär dissoziiert. Bei $[\text{Pt } 5 \text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_4$ müssen also etwa 16% der gesamten Ionen in Hydroxoform vorhanden sein. Gemäß der Verdünnung wird der Grad des Zerfalls der Aquoionen immer steigen, so daß bei $C = m/636$ schon mehr als 30% von $[\text{Pt } 5 \text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{++++}$ in Hydroxoform sein wird. Falls sich aber das komplexgebundene Wasser wie eine etwa 316mal stärkere Säure verhält als das komplexgebundene Ammoniak, so wird auch der Unterschied in den basischen Eigenschaften der Amido- und Hydroxokationen des vierwertigen Platins ganz natürlich. Während die Anwesenheit im Kation der NH_2 -Gruppe das Auftreten stark ausgeprägter Alkalinität hervorruft, ist es im Falle der OH -Gruppe nicht der Fall (vgl. S. 220 u. 221). So zeigt die $[\text{Pt } 5 \text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}_3$ -Lösung eine sehr schwachsaure ($p_{\text{H}} = 6,6$ bei $C = m/100$), die $[\text{Pt } 4 \text{NH}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ -Lösung eine praktisch neutrale Reaktion an.

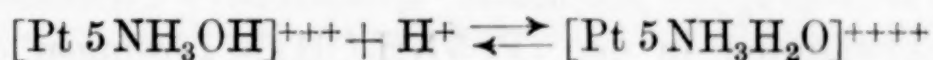
Die beiden letztgenannten Verbindungen bieten interessante Beispiele der innerkomplexen Ampholyte dar. Deren saure Eigenschaften sind durch die Gleichgewichte



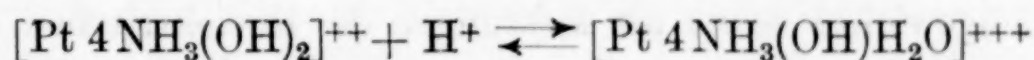
und



und die basischen durch die Gleichgewichte



und



bedingt.

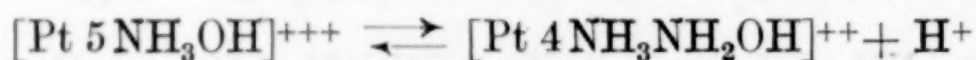
Beim Hydroxo-Pentamin ist die saure Funktion etwas stärker als die basische, was wahrscheinlich damit in Verbindung steht, daß Pentamine stärkere Säuren sind als die Tetramine. Vielleicht ist dabei auch der statistische Effekt (eine OH' -Gruppe) von Einfluß.

Beim Hydroxotetramin werden die den NH_3 -Molekülen entsprungenen H^+ -Ionen durch Hydroxogruppen aufgefangen, wodurch

die Neutralisation zustande kommt. Auf Grund des obigen Verhältnisses läßt sich die beim Auflösen im neutralen Wasser eines eine Hydroxogruppe enthaltenden und keine H^+ -Ionen abspaltenden Kations eintretende Alkalinität ungefähr berechnen. Im Falle der $[Pt\ 4NH_3NH_2Cl]Cl_2$ -Lösung wird durch H^+ -Ionenanlagerung etwa 1% der $[Pt\ 5NH_3Cl]^{+++}$ -Ionen gebildet. Hätten wir anstatt $[Pt\ 4NH_3NH_2Cl]Cl_2$, $[Pt\ 4NH_3OHCl]Cl_2$, so sollte nur 0,003% in $[Pt\ 4NH_3H_2OCl]Cl_2OH$ umgewandelt werden, was einer Alkalinität von der Größenordnung 10^{-7} OH' -Ionen entspräche¹⁾. Unter den eben erwähnten Voraussetzungen dürfte also $[Pt\ 4NH_3OHCl]Cl_2$ in wäßriger Lösung keine merkliche Reaktionsänderung verursachen. Dasselbe gilt auch für $[Pt\ 5NH_3OH]Cl_3$. Deshalb konnte man erwarten, daß sowohl $[Pt\ 4NH_3ClOH]Cl_2$, wie auch $[Pt\ 5NH_3OH]Cl_3$ nur saure Eigenschaften, die durch die H^+ -Ionenabspaltung von den NH_3 -Molekülen bedingt seien, besitzen werden. Man soll aber genau acht geben, wenn im neutralen Wasser die basischen Eigenschaften der Komplexe $[R-Pt-OH]^n$ nicht zum Vorschein kommen, doch in sauren Medien liegen andere Verhältnisse vor. Spezielle Versuche zeigten, falls man einer schwachsauren ($p_H = 4,5$) HCl -Lösung wenige Kristalle von $[Pt\ 5NH_3OH]Cl_3$ zufügt, so wird deren Auflösung von einer deutlichen Verschiebung der Farbe zur alkalischen Seite begleitet. Die Reaktionsgleichung lautet:



Wird aber $[Pt\ 5NH_3OH]Cl_3$ im Wasser aufgelöst, so wird die Lösung, infolge der Dissoziation, nach der Gleichung



schwachsauer, und die freigewordenen H^+ -Ionen werden zum Teil von den Hydroxogruppen gebunden. Quantitative Untersuchung der beiden letzterwähnten in den $[Pt\ 5NH_3OH]Cl_3$ Lösungen obwaltenden Gleichgewichte sowie die Messungen des isoelektrischen Punktes des Hydroxo-Pentamins sind gegenwärtig im Gange. Beim Auflösen von $[Pt\ 4NH_3(OH)_2]Cl_2$ in schwacher HCl -Lösung findet schon eine sehr bedeutende Aciditätsverminderung statt, was wahrscheinlich mit der Bildung des von A. WERNER beschriebenen Aquosalzes $[Pt\ 4NH_3OHH_2O]Cl_3$ im Zusammenhange steht.

¹⁾ Es wäre von großem Interesse, das Verhältnis der Konstanten gleichgebauter Amido- und Hydroxobasen experimentell derart zu vergleichen, wie es am Beispiel der komplexen Verbindungen des Rhodiums schon getan ist.

Es ist von großem Interesse, die Resultate der p_H -Messungen mit den Ergebnissen der Untersuchung der Absorptionsspektren von Ammoniakaten und Hydroxo-Ammoniakaten des vierwertigen Platins per se und in Gegenwart von Alkalien zu vergleichen. Der Vergleich lehrt, daß die Existenz der oben beschriebenen Gleichgewichte auf zwei unabhängigen Wegen bestätigt wird.

Über den Mechanismus der Reaktionen, die durch die Abspaltung der Protone von den koordinativ gebundenen Molekülen charakterisiert werden

Schon vor einigen Jahren gelangte der eine von uns zur Überzeugung, daß eine ganze Reihe von Vorgängen, nämlich die Abspaltung des H^+ -Ions von den Aquosalzen, Ammoniakaten, einigen Aminaten (Derivate des Methylamins und des Hydroxylamins), sowie von den von TSCHUGAJEFF beschriebenen und untersuchten Dioximinen, als Spezialfälle einer allgemeinen Reaktion, die durch die schematische Gleichung $Me \dots RH \rightarrow Me-R + H^+$ ausgedrückt wird, aufgefaßt werden können. Demgemäß liegt wahrscheinlich allen Umwandlungen dieser Art eine und dieselbe Ursache zugrunde. Es liegt am nächsten, diese Ursache mit W. KOSSEL auf die elektrostatische Abstoßung der H^+ -Ionen durch die positivgeladenen Zentralatome der Komplexe zurückzuführen. Es soll schon an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß W. KOSSEL schon im Jahre 1916 in seiner berühmten Arbeit die von PFEIFFER und WERNER an den Aquosalzen des Co und Cr entdeckten Wasserstoffion-Abspaltungseffekte auf Grund der von ihm ausgesprochenen elektrostatischen Theorie erklärt hatte. Beim aufmerksamen Durchlesen dieser Arbeit haben wir auch eine Voraussage der Amidoreaktion aufgefunden. So schreibt KOSSEL: „Schon bei dem Komplexe mit nur dreiwertigem Kern $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ spielte die Möglichkeit der Hydrolyse eine wichtige Rolle, — es taucht die Frage auf, ob Ähnliches nicht bei dem ganz analog gebauten Ammoniakalanlagerungsprodukt $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ sich äußert. Da der Vorgang mit dem Bau des Wassermoleküls in Zusammenhang gebracht wurde, ist zu erwarten, daß auch die Wasserstoffe des nach demselben allgemeinen Typ gebauten Ammoniakats sich im angelagerten leichter ablösbar zeigen. Beim vierwertigen Platin ist aber nichts bekannt, was einer Reaktion

$[Pt(NH_3)_6]^{++++} + 4Cl' \rightleftharpoons [Pt(NH_2)(NH_3)_5]^{+++} + 3Cl' + HCl$,
die der Hydrolyse ähnlich wäre, indem eine Amidogruppe sinngemäß die Rolle des Hydroxyls spielte, entspräche.¹⁾

¹⁾ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. 49 (1916), 323.

In der Nachbemerkung auf S. 340 steht aber geschrieben: „Wir haben die Möglichkeit der Zwischenformen zwischen Amin- und Amidosalzen ebenso offen zu halten, wie die Existenz von zwischen Aquo- und Hydroxosalzen liegenden schon nachgewiesen ist.“ Somit läßt die KOSSEL'sche Theorie die Amidoreaktion voraussehen. Aber außer diesem Umstande sprechen mehrere experimentell festgestellte Tatsachen zugunsten der elektrostatischen Erklärung. Erstens sind die Wasserstoffatome des NH_3 weniger dissoziationsfähig, als die H-Atome des Wassers. Um dieselben zu labilisieren, ist deshalb eine größere Ladung des Zentralatoms erforderlich, als im Falle des Wassers. Es erscheint natürlich, falls die Hydroxoreaktion in deutlich ausgeprägtem Maße durch die dreiwertigen Atome (Co, Cr, Rh, Ir^{III} , Al) hervorgerufen wird, daß dann die Amidoreaktion einer stärkeren Ladung bedarf. Unsere Messungsergebnisse zeigen am Beispiel des $[\text{Rh}6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$, daß bei den Komplexen mit dreiwertigen Zentralatomen die Amidoreaktion sehr schwach ausgeprägt ist. Nach BRÖNSTED und VOLQUARTZ liegen die Dissoziationskonstanten der Aquo-Pentamine des Rhodiums und des Kobalts einander sehr nahe.

Bei $t = 15^\circ$ und $C = 0,01$ Mol, geben sie für $[\text{Rh} 5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{+++} = 5,36 \cdot 10^{-7}$; für $[\text{Co} 5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{+++} = 7,0 \cdot 10^{-7}$ an. Daraus können wir schließen, daß die Amidoreaktion bei $[\text{Co} 6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$ ungefähr in demselben Maße, wie bei $[\text{Rh} 6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$ ausgeprägt sein muß. K soll also von der Größenordnung $7 \cdot 10^{-12}$ sein, so daß es leicht verständlich ist, daß WERNER, der mit Lackmus gearbeitet hat, die Reaktion des Luteokobaltchlorides als neutral bezeichnete.

Die elektrostatische Theorie fordert weiter, daß der Dissoziationsgrad des koordinierten Wassers im Falle des Pt^{IV} -Atoms viel größer sein solle, als bei den Aquosalzen von Co, Cr und Rh. Es ist auch tatsächlich der Fall (vgl. auch den Nachtrag).

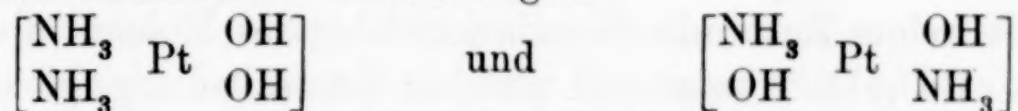
Die oben angeführten Rechnungen, die das Verhältnis der Aciditäten der Ammoniakate und Aquosalze des vierwertigen Platins und des Rhodiums charakterisierten, lassen sich auf Grund der Daten von BRÖNSTED und VOLQUARTZ¹⁾ auch auf den Fall der den Rhodiaken analog konstituierten Kobaltiaken ausdehnen.

Der Umstand, daß die Hydroxosalze der dreiwertigen Zentralatome im Gegenteil zu den Hydroxosalzen des vierwertigen Zentralatoms ziemlich starke basische Eigenschaften besitzen, kann auch als eine direkte Folgerung der elektrostatischen Theorie betrachtet

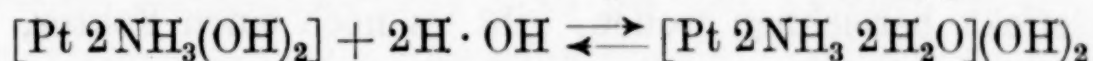
¹⁾ J. N. BRÖNSTED u. VOLQUARTZ, Z. phys. Chem. 134 (1928), 97.

werden. Die Amidosalze des Pt^{IV} stellen Basen von der Größenordnung des NH_3 dar. Die Amidosalze des Kobalts und des Rhodiums (falls man diese isolieren könnte) sollten eine ungefähr $10^{2.5}$ mal größere Konzentration freier OH -Ionen liefern, so daß p_{H} solcher Lösungen ungefähr dem p_{H} der Ätzalkalien gliche.

Nur von dem zu betrachtenden Standpunkte aus werden die basischen Eigenschaften der klassischen Base von PEYRONE und der II. Base von REISET verständlich. Die beiden vom zweiwertigen Platin sich ableitenden Verbindungen



enthalten komplex gebundenes Hydroxyl und können deshalb keine einigermaßen beträchtliche alkalische Reaktion liefern. Doch besitzen die Verbindungen $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{OH})_2]$ und $[\text{Pd}2\text{NH}_3(\text{OH})_2]$ nach den Literaturangaben¹⁾ stark alkalische Eigenschaften, sie vermögen nämlich Kohlensäure aus der Luft zu absorbieren und Ammoniak aus den Ammonsalzen zu verdrängen. Solch ein Verhalten wird durch das Vorhandensein der Gleichgewichte vom Typus



völlig erklärt. Da es hier um das zweiwertige Zentralatom handelt, ist es von vornherein einzusehen, daß diese Basen beträchtlich stärker, als im Falle des vierwertigen Platins sein müssen. Am Beispiel von $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ wurde gezeigt, daß die Ammoniakate des zweiwertigen Platins keine Amidoreaktion äußern.²⁾ Diese an sich schon sehr interessante Tatsache ist wieder mit der elektrostatischen Theorie in guter Übereinstimmung, da dieselbe, wenn an den dreiwertigen Zentralatomen eine höchst schwache Form der Amidoreaktion sich bemerken läßt, an den zweiwertigen ceteris paribus praktisch völlig verschwinden muß.

Der Effekt der hohen zentralen Ladung tritt an der Osmiumsäure $\left[\text{Os} \begin{smallmatrix} \text{O}_3 \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right] \text{H}$ besonders deutlich zum Vorschein. Durch die Wirkung des achtwertigen Os werden hier alle 3 Wasserstoffatome des NH_3 -Moleküls abgespalten.

Die infolge der Komplexbildung eintretende Aciditätssteigerung wird natürlich nicht bloß durch die Ladungsgröße des Zentralatoms bestimmt. Es spielen auch andere Faktoren, nämlich die Größe des Abstandes des koordinierten Moleküls vom Zentralatom, die

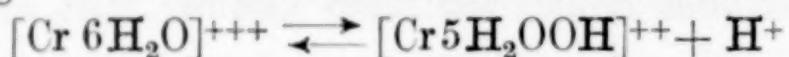
¹⁾ MOISAN, *Traité de Chim. Miner.* 5 (1906), 823 u. 888.

²⁾ Siehe S. 221.

eventuell eintretende Deformation und einige weiter unten näher diskutierten Umstände eine sehr wichtige Rolle. Von ausschlaggebender Bedeutung scheint aber die Dissoziationsfähigkeit des koordinierten Moleküls nach dem Typus $RH \rightarrow R + H^+$ zu sein. Als Maß der Dissoziationsfähigkeit kann dabei der Dissoziationsgrad der freien, nicht koordinierten Moleküle angenommen werden. Es wird dabei gemeint, daß *ceteris paribus* (gewiß kann diese Bedingung bei verschiedenen Zentralatomen nur annähernd erfüllt werden) jene Komplexsäure eine größere Dissoziationskonstante besitzen wird, die ein schon in freiem Zustande dissoziationsfähigeres Molekül als Ligande enthält. So gibt Wasser (bei gleicher Zentralladung, gleichem Abstände vom Me bis zum zur Abspaltung befähigten Wasserstoffe usw.) stärkere Acidität, als NH_3 , aber geringere als das Ion HC_2O_4' , dessen eigene Dissoziationskonstante von der Größenordnung 10^{-5} ist. Der eine von uns hat unlängst gezeigt, daß die für die Vergrößerung der Dissoziation von NH_3 unzureichende Ladung des zweiwertigen Platins den genannten Effekt an dem Bioxalation zu bewirken vermag.¹⁾

Außer der Wirkung schon erwähnter Faktoren, die wir als Kosseleffekt bezeichnen wollen, gibt es noch einen Faktor, der die Acidität der Ionensäuren bestimmt. Die Rolle dieses Faktors wurde in Anlehnung an die Aquoionen von BJERRUM und besonders von BRÖNSTED hervorgehoben. Es ist nämlich von der Ladungsgröße des ein Proton abspaltenden Komplexions die Rede. Falls z. B. ein dreiwertiges Aquokation ein Proton abspaltet, so wird dabei ein zweiwertiges Hydroxokation gebildet. Die rückgängige H^+ -Anlagerung an dieses Hydroxokation wird durch die abstoßende Wirkung von zwei positiven Ladungen erschwert. Je größer daher die primäre positive Ladung des Aquokations ist, desto stärker müssen die sauren Eigenschaften ausgeprägt sein.

So beträgt die Dissoziationskonstante des nach der Gleichung



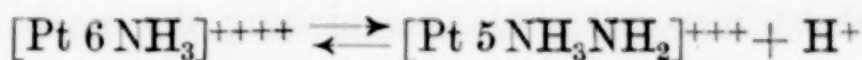
dissoziierenden Hexaaquo-chromi-Ions etwa $1 \cdot 10^{-4}$ (bei 17°), während die Konstante des einwertigen Dichloro-tetraaquo-chromi-Ions $[Cr 4H_2OCl_2]^{++}$ bei 25° nur $4 \cdot 10^{-6}$ beträgt, obgleich dieses Ion zwei elektronegative Chloratome enthält.²⁾

Der Effekt von BJERRUM-BRÖNSTED macht es verständlich, daß Hexamin eine etwas stärkere Säure als Pentamin, das letztere als Tetramin usw. darstellt.

¹⁾ A. GRÜNBERG, Ann. de C'Inst. de Platine, Livraison 8 (1930). (Im Druck.)

²⁾ N. BJERRUM, Ergebnisse d. Exakt. Naturw. 5 (1926), 125; vgl. auch J. N. BRÖNSTED u. VOLQUARTZ, l. c.

In der Tat wird im Falle des $[\text{Pt } 6\text{NH}_3]^{++++}$, welches nach der Gleichung



dissoziiert, die das H^+ -Ion abstoßende Kraft dem $3e^2$ ¹⁾, im Falle der Dissoziation von $[\text{Pt } 5\text{NH}_3\text{Cl}]^{+++}$ dem $2e^2$, im Falle von $[\text{Pt } 4\text{NH}_3\text{Cl}_2]^{++}$ $1e^2$ proportional sein. Was $[\text{Pt } 3\text{NH}_3\text{Cl}_3]^+$ anbetrifft, soll hier kein Brönstedeffekt vorhanden sein und im Falle des Diamins muß der Abstoßungseffekt durch den Anziehungseffekt ersetzt werden.

Nehmen wir in erster Annäherung an, daß die den Wasserstoff aus der inneren Sphäre verjagende Kraft in allen untersuchten Fällen die gleiche ist und daß jeder Komplex nur 1H^+ abspalten kann, so müssen die betreffenden Wasserstoffionen-Konzentrationen nur durch den BJERRUM-BRÖNSTED'schen Effekt bestimmt werden. Es sollen dann folgende Verhältnisse stattfinden

	Berechnet:	Gefunden:
$p_{\text{H}}\text{-Pentamin} - p_{\text{H}}\text{-Hexamin} = \lg 3 - \lg 2 = 0,18$		0,15
$p_{\text{H}}\text{-Tetramin} - p_{\text{H}}\text{-Hexamin} = \lg 3 - \lg 1 = 0,48$		0,40 ²⁾
$p_{\text{H}}\text{-Tetramin} - p_{\text{H}}\text{-Pentamin} = \lg 2 - \lg 1 = 0,30$		0,25

Analoge Verhältnisse sind auch bei den Amidon zu erwarten. Die der H^+ -Ionanlagerung entgegenwirkende Kraft soll im Falle der Amido-Tetramine $2e^2$, im Falle der Amido-Triamine $1e^2$ proportional sein. Bei den Amidodiaminen ist der elektrostatische Effekt infolge der Nullladung des Amidmoleküls gar nicht vorhanden. Die p_{H} -Differenz von Amido-Triamin und Amido-Tetramin läßt sich zu $0,3 p_{\text{H}}$ berechnen. Gefunden: $0,4$ (diese Differenz ist auf $C = m/500$ und $t = 22^\circ$ bezogen).

Das bisher angesammelte Material scheint mit der elektrostatischen Theorie von KOSSEL-BRÖNSTED in befriedigender Übereinstimmung zu sein. Diese Übereinstimmung erscheint sogar gewissermaßen überraschend, falls man die Primitivität des Schemas der großen Kompliziertheit der Erscheinung gegenüberstellt. Während der Arbeit glaubten wir auf einen in schärferer Weise ausgeprägten spezifischen Einfluß der Natur der koordinierten Liganden zu stoßen. Es schien von vornherein gar nicht ausgeschlossen, daß dieser spezifische Einfluß den BJERRUM-BRÖNSTED'schen Effekt zu überwiegen vermöchte. Doch hat sich bis jetzt ein derartiger spezifischer Einfluß nur im Falle von $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}]$ geltend gemacht. Diese Verbindung stellt nämlich eine deutlich stärkere Base als die beiden

¹⁾ e = Ladung des Elektrons.

²⁾ Die angeführten Daten sind auf $c = M/1000$ und $t = 22^\circ$ bezogen.

anderen Amidodiamine dar. Die Steigerung der basischen Eigenschaften steht hier mit der Ansammlung der nach den alten Anschauungen „acidifizierend“ wirkenden NO_2 -Gruppen im Zusammenhange.¹⁾

Es werden weitere ausgedehntere Untersuchungen endgültig entscheiden können, inwieweit der Ladung des Zentralatoms sowie des Kations die basische bzw. saure Eigenschaften der komplexen Kationen bestimmende Rolle zukommt. Falls es sich aber möglicherweise herausstellen würde, daß der Einfluß der Natur und des Bindungstypus der koordinierten Liganden mit den eben erwähnten Faktoren zu konkurrieren vermag, wäre damit noch nicht ein entscheidendes Argument gegen die elektrostatische Anschauungsweise gegeben. Denn schon bei der elementarsten (möglicherweise nicht in allen Fällen zulässigen) Form der elektrostatischen Theorie, d. h. bei der Annahme der COULOMB'schen Wechselwirkung, soll die die Abscheidung des Protons bewirkende Kraft dem Ladungsprodukte direkt proportional und r^2 umgekehrt proportional sein. Aber dieser letzte Faktor (besonders r , d. h. der Abstand des sich abspaltenden Protons von der zentralen Ladung) muß gerade eine sehr wichtige Rolle spielen, da kleine Änderungen von r die Abstoßungskraft sehr stark beeinflussen und somit eventuell den Effekt der Zentralladung und des Koordinationstypus (BJERRUM-BRÖNSTED'sches Effekt) verwischen können.

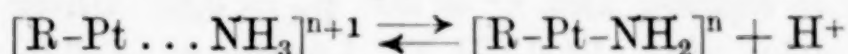
Zusammenfassung

1. Es werden die basischen Eigenschaften der fünf untersuchten Amide des vierwertigen Platins charakterisiert. Am stärksten ist die basische Funktion bei den 3-Amido-Diaminen ausgeprägt, darauf folgt das Amido-Triamin $[\text{Pt } 3\text{NH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ und endlich das Amido-Tetramin $[\text{Pt } 4\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Die stärkste aller Basen $[\text{En}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{ClPt}]$ ist dem wäßrigen Ammoniak ungefähr gleichwertig. Alle untersuchten Amide sind stärkere Basen als Pyridin.

Der die Alkalinität der Amidlösungen charakterisierende Ausdruck $K = \frac{[\text{OH}^r]}{C}$ ist im untersuchten Konzentrationsintervall von der Verdünnung wenig abhängig, dagegen stark abhängig von der

¹⁾ Es ist von großem Interesse, daß schon A. WERNER in seinen Arbeiten über die Hydroxo-Kobaltlake die Erhöhung der basischen Funktion durch die Ansammlung der Nitrogruppen im Komplex hervorgehoben hatte. Somit scheint diese Erscheinung gesetzmäßig zu sein.

Temperatur. Beim Erhitzen findet eine scharfe reversible Alkalitätsverminderung statt, die durch die schematische Gleichung:



ausgedrückt werden kann.

2. Die Ammoniakate des vierwertigen Platins $[\text{Pt } 6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt } 5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$ und $[\text{Pt } 4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ besitzen schwachsaure Eigenschaften, die durch sekundäre Dissoziation nach der Gleichung vom Typus: $[\text{Pt } 6\text{NH}_3]^{++++} \rightleftharpoons [\text{Pt } 5\text{NH}_3\text{NH}_2]^{+++} + \text{H}^+$ verursacht sind. Nach der Größe der sauren Funktion ordnen sich die untersuchten Verbindungen folgendermaßen: Hexamin > Pentamin > Tetramin > Diamin. Die Dissoziationskonstanten $K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$ von Hexamin und Pentamin sind von der Größenordnung der K von Borsäure.

In Übereinstimmung mit 1. ruft eine Temperatursteigerung ein Ansteigen von $K = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$ hervor.

3. Die Hydroxo-Ammoniakate des Pt^{IV} besitzen amphotere Eigenschaften, da sie auf Kosten der NH_3 -Moleküle zur H^+ -Ionenspaltung, auf Kosten der Hydroxogruppe zur H^+ -Ionanlagerung befähigt sind. Am Beispiel der Rh^{+++} - und Pt^{IV} -Aquoaminverbindungen läßt sich eine Beziehung der Dissoziationsgrade komplexgebundener NH_3 und H_2O aufstellen.

4. Das angeführte Tatsachenmaterial scheint mit den elektrostatischen Anschauungen von KOSSEL und BRÖNSTED in guter Übereinstimmung zu sein.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Wissenschaftliche Kommission des Staats-Chemisierungskomitees unterstützt, wofür wir der genannten Kommission auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen wollen. Ebenso sind wir dem Vorstand des Photographischen Laboratoriums des Staatlichen Optischen Instituts, Herrn Professor T. P. KRAWETZ, für sein freundliches Entgegenkommen zu großem Danke verpflichtet.

Nachtrag

Nach der oben aufgestellten Beziehung soll die p_{H} -Differenz von $[\text{Pt } 6\text{NH}_3]^{++++}$ und $[\text{Pt } 5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}]^{++++}$ etwa 2,5 betragen.

Neuerdings hat E. TSCHERNJAEFF die Verbindung $[\text{Pt } 5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)_2$ dargestellt. Die Lösung dieser Verbindung ergab mit Bromphenolblau bei $C = m/2000$ und $t^\circ = 20^\circ$ $p_H = 3,6$. Unter denselben Bedingungen zeigt eine $[\text{Pt } 6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$ -Lösung $p_H = 6,0$. Die Differenz beträgt also 2,4 und somit gilt die am Beispiele der Rhodiumverbindungen aufgestellte Beziehung auch für die entsprechenden Verbindungen des vierwertigen Platins.

Leningrad, Platin-Institut der Akademie der Wissenschaften von U. d. S. S. R. und Photographisches Laboratorium des Staatlichen Optischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1930.

Die Härte der Metallegierungen bei verschiedenen Temperaturen

Von W. SCHISCHOKIN und W. AGEJEWA¹⁾

Mit 10 Figuren im Text

1. Binäre Legierungen, deren Komponenten keine chemischen Verbindungen bilden

Der Temperaturkoeffizient der Härte bei Metallen, welche Beimengungen enthalten, ist höher als der Temperaturkoeffizient bei reinen Metallen.²⁾ In dieser Abhandlung soll die Frage über die Veränderung des Temperaturkoeffizienten der Härte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung binärer Legierungen, deren Komponenten keine chemischen Verbindungen eingehen, erörtert werden.

Die Apparatur und das Verfahren sind schon früher beschrieben worden.²⁾ Gewogene Mengen Metalls wurden in einem Graphittiegel unter einer Ölschicht zusammengeschmolzen. Die Legierung wurde in ein kaltes, eisernes oder kupfernes Schmelzbecken mit senkrechten Wänden gegossen, wonach letzteres in kaltes Wasser gesetzt wurde. Die Dicke der Probe betrug 5—7 mm, der Durchschnitt 3—3,5 cm. Die Legierungen wurden im Ölbade während 80—100 Stunden und darüber bei einer Temperatur, die etwas niedriger als die eutektische war, ausgeglüht. Nach dem Versuche wurden die Legierungen zusammen mit dem Ofen langsam abgekühlt.

1. Wismut-Zinn

Zur Darstellung der binären Legierungen wurde Wismut von KAHLBAUM, Vorkriegsproduktion, und Zinn, Marke „KAHLBAUM“, gewählt. Die Resultate sind in Fig. 1 und 2 dargestellt.

In Fig. 1 ist auf der horizontalen Achse die Zusammensetzung der Legierungen in Atomprozenten und auf der senkrechten Achse — die Härtegrößen bei 19°, 50°, 80° und 120° aufgetragen. Die Härte des Zinns und des Wismuts wurde durch Interpolierung der früheren Daten erzielt. In Fig. 2 ist längs der horizontalen Achse die Temperatur, längs der senkrechten — $\log H$ aufgetragen.

¹⁾ Von E. FRITZMAN ins Deutsche übertragen.

²⁾ W. SCHISCHOKIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 263.

Das Steigen der Härte bei Legierungen, die 2,9% Bi und 8,5% Sn enthalten, im Vergleich zu den reinen Metallen zeigt (Fig. 1), daß wir hier feste Lösungen beiderseits vor uns haben, was vollständig mit der Schmelzkurve dieses Systems übereinstimmt. Die Härtelinien für den mittleren Teil des Diagramms stellen bei 19° eine gerade Linie dar (in den Grenzen des Versuchsfehlers) und bei 50°, 80° und 120° — Kurven, die mit der Konvexität zur Konzentrationsachse gewandt sind.

Bei der logarithmischen Darstellung ($\log H, t$) bestimmen die Daten für alle Legierungen gerade Linien (Fig. 2), also kann die

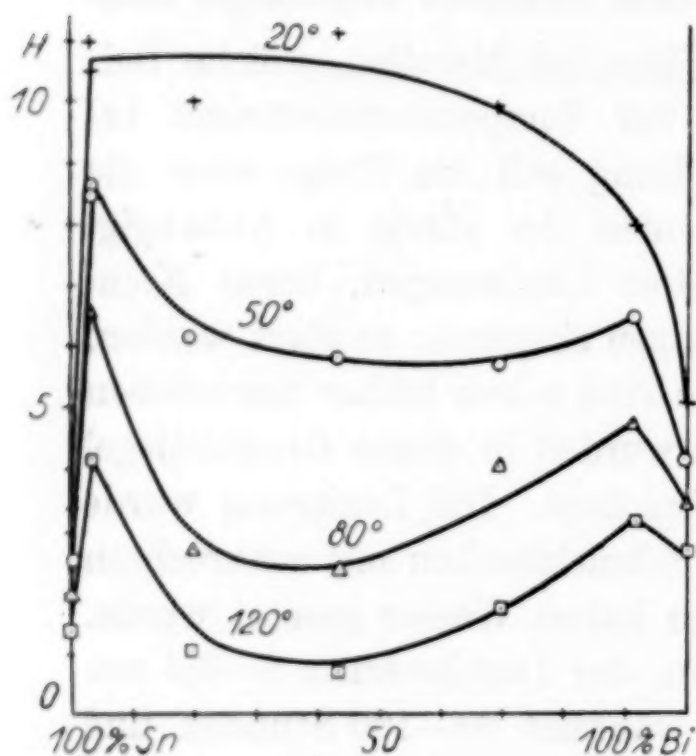


Fig. 1

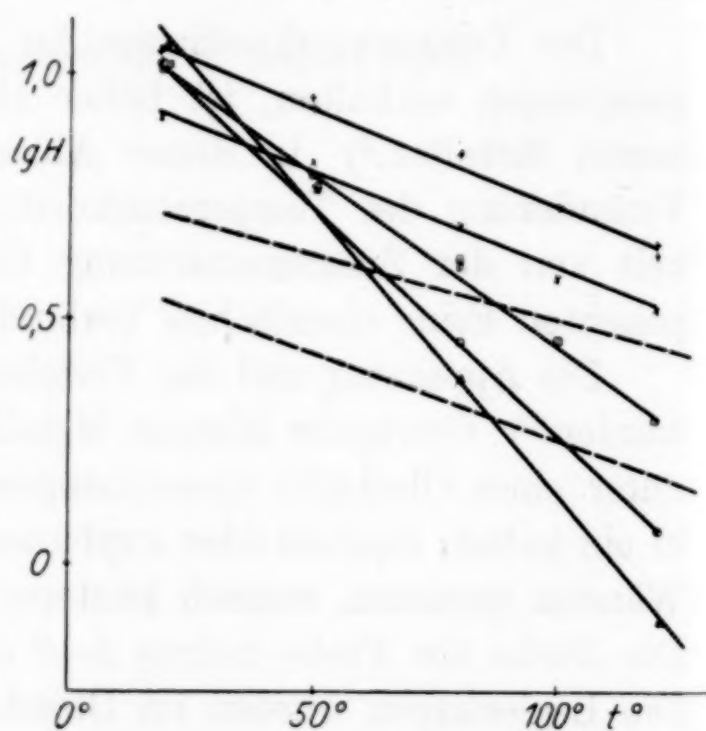


Fig. 2. + 2,9 % Bi; \odot 19,6 % Bi;
 \triangle 43 % Bi; \square 69,4 % Bi; \times 91,5 % Bi

Abhängigkeit zwischen der Temperatur und der BRINELL'schen Härte der Legierungen durch die Exponentialfunktion $H = K e^{-\alpha t}$ ausgedrückt werden, wo K und α const. sind.

In Fig. 3 sind dargestellt die Größen der Temperaturkoeffizienten der Härte für die Legierungen dieses binären Systems. Die reinen Metalle besitzen den geringsten Temperaturkoeffizienten. Mit der Zugabe der zweiten Komponente steigt der Temperaturkoeffizient und erreicht für die eutektische Legierung den maximalen Wert.

2. Wismut-Cadmium

Zur Darstellung der Legierungen dieses binären Systems wurden Cadmium und Wismut von KAHLBAUM, Vorkriegsproduktion, gewählt. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt.

Die Fig. 4 zeigt, daß die Änderung der Härte je nach der Zusammensetzung bei Zimmertemperatur auf einer Kurve verläuft,

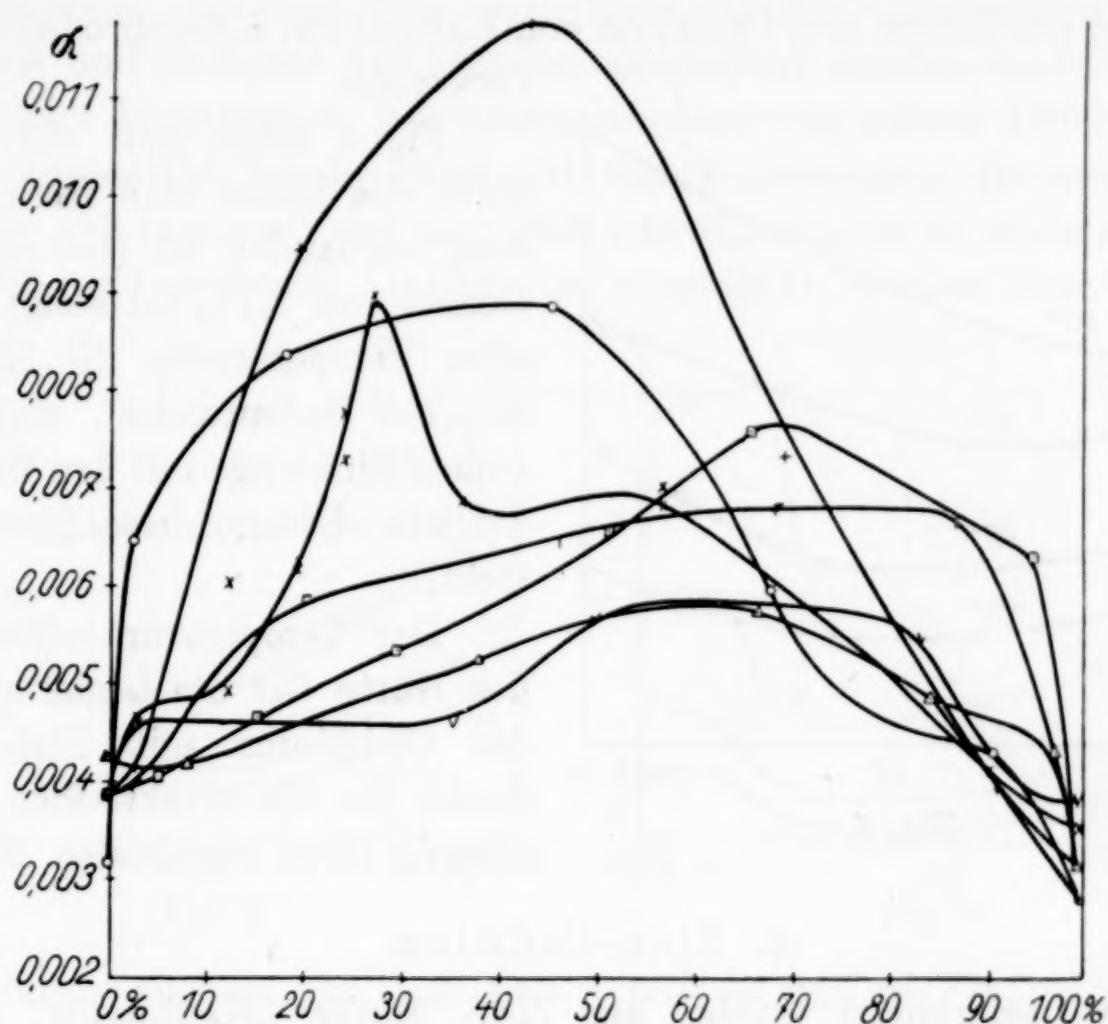


Fig. 3. + Bi-Sn; ⊙ Cd-Bi; △ Pb-Cd; □ Sn-Cd; x Sn-Pb; v Zn-Sn; r Zn-Cd

die mit der Konkavität zur Abszisse gewandt ist, und bei 50°, 90° und 130° auf Kurven, die mit der Konvexität zur Abszisse gewandt sind. Die Daten für die Schmelzkurve dieses Systems weisen nicht auf ein Vorhandensein fester Lösungen hin; aber bei 20° haben wir ein bedeutendes Steigen der Härte einer Legierung, die aus 2,7% Bi besteht, im Vergleich zu reinem Cadmium.

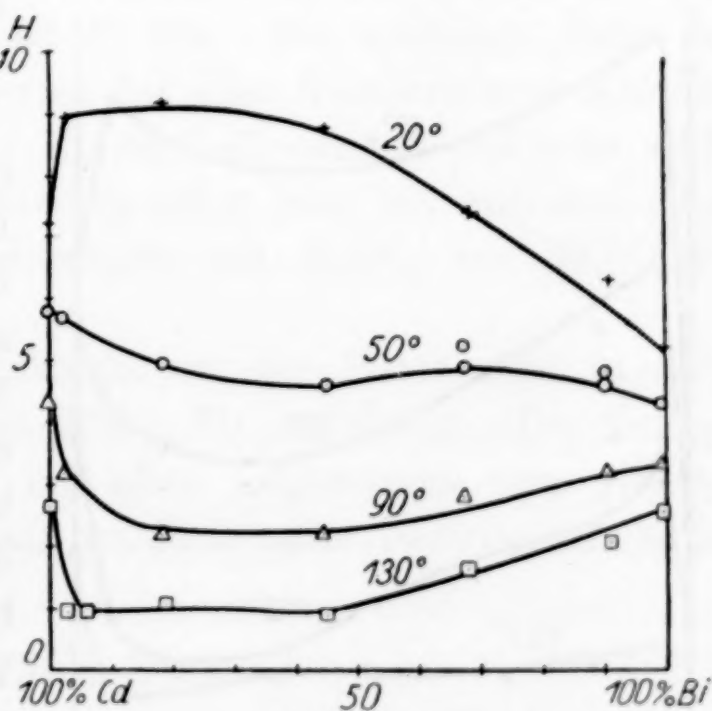


Fig. 4

Der Temperaturkoeffizient der Härte nimmt allmählich in dem Maße zu, wie der Gehalt der zweiten Komponente ansteigt, und erreicht für die eutektische Legierung ihren maximalen Wert.

3. Blei-Cadmium

Zur Darstellung der Legierungen wurden Blei von GOSLABORSNAB, frei von Silber, und Cadmium von KAHLBAUM, Kriegsproduktion, verwendet.

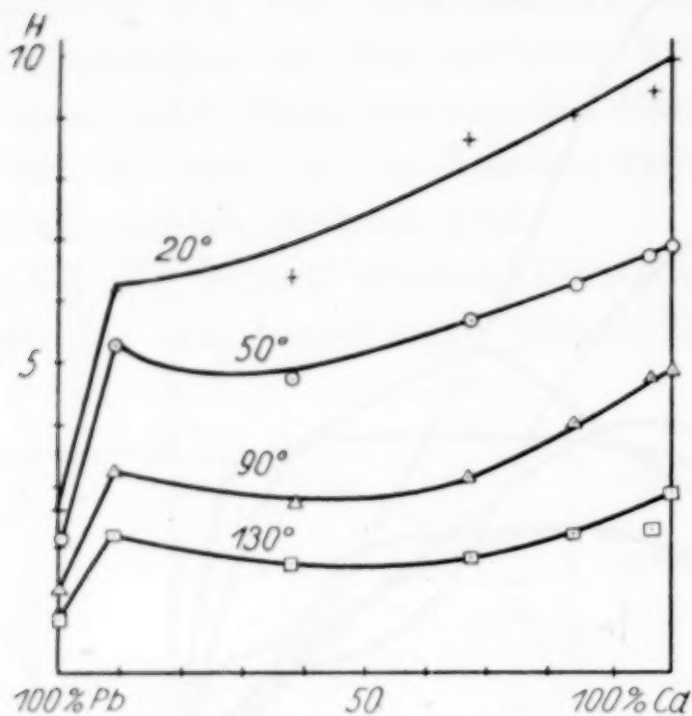


Fig. 5

Fig. 5 zeigt, daß auf der Seite des Bleies eine feste Lösung vorhanden ist (bei einem Gehalt von 8,7% Cd steigt bei allen Temperaturen die Härte um ein Bedeutendes), was in vollem Einklange mit den Daten der Schmelzkurve dieses Systems steht.

Der Temperaturkoeffizient der Härte für die Legierungen des Cadmiums mit Blei erreicht bei der eutektischen Legierung ihren maximalen Wert.

4. Zinn-Cadmium

Die Legierungen wurden aus Zinn, Marke „KAHLBAUM“ und aus Cadmium von KAHLBAUM, Vorkriegsproduktion, dargestellt.

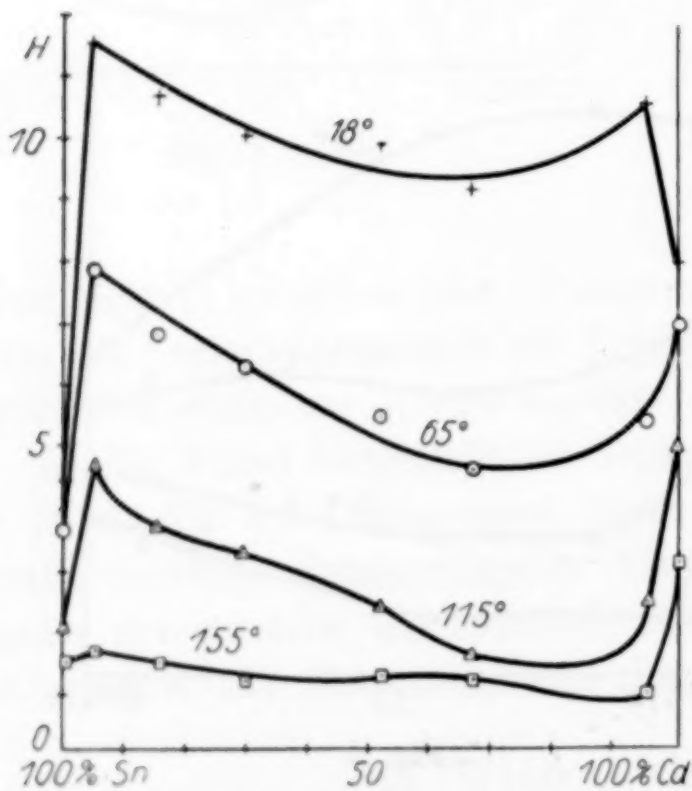


Fig. 6

Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt.

Das Ansteigen der Härte (Fig. 8) bei Zimmertemperatur für Legierungen, welche 5,3% Cd und 4,8% Sn enthalten, weist auf das Vorhandensein von festen Lösungen von unbedeutenden Konzentrationen bei beiden Komponenten, was mit den Daten der Schmelzkurve übereinstimmt. Die mittleren Teile der Härtekurven erscheinen als Kurven, die mit der Konvexität zur Konzentrationsachse gewendet sind. Die

aus 4,8% Sn bestehende Legierung ergibt nur bei Zimmertemperatur ein Ansteigen der Härte im Vergleich zu reinem Cadmium.

5. Blei-Zinn

Es wurden drei Reihen von Versuchen angestellt: a) mit Legierungen, die aus Blei und Zinn, Marke „KAHLBAUM“ dargestellt und während 144 Stunden ausgeglüht worden sind; b) mit denselben Legierungen, die umgeschmolzen von neuem 100 Stunden lang ausgeglüht worden sind; c) mit Legierungen, die aus Zinn, Marke „KAHLBAUM“ und aus Blei von KAHLBAUM in Stangen dargestellt und während 70 Stunden ausgeglüht worden sind.¹⁾ Die

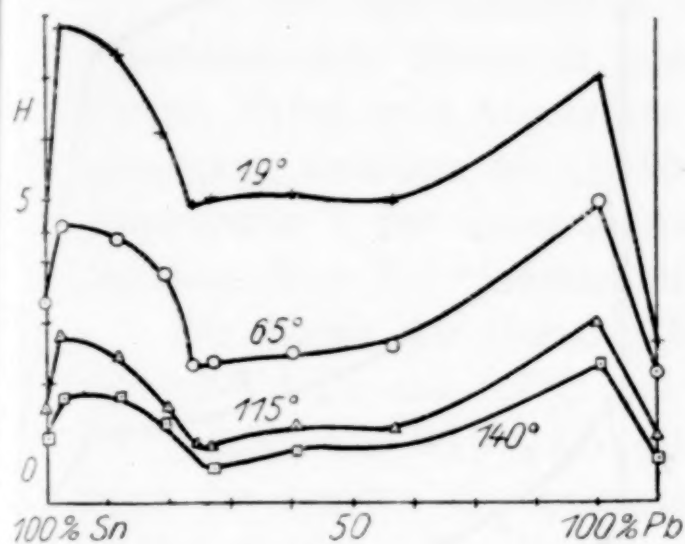


Fig. 7

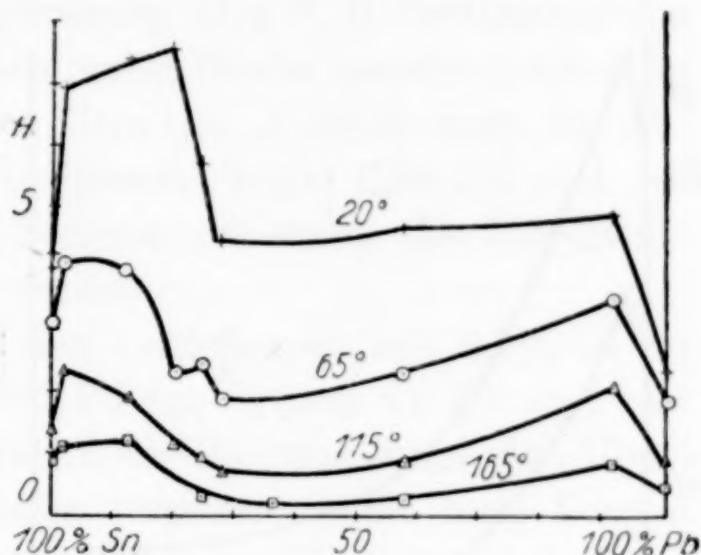


Fig. 8

Ergebnisse sind in Fig. 7 (Serien a und b) und in Fig. 8 (Serie c) dargestellt.

Alle Serien weisen auf das Vorhandensein von festen Lösungen bei beiden Metallen (Fig. 7 und 8) hin. Die mittleren Teile der Härtelinien ergeben in allen Serien bei allen Temperaturen Kurven, welche mit der Konvexität zur Konzentrationsachse gewendet sind; nur in der Serie c bei Zimmertemperatur wird ein unbedeutendes Ansteigen der Härte bei Legierungen mit 12,4% und 19,6% Pb beobachtet.

Der maximale Temperaturkoeffizient der Härte wird in allen Serien bei den Legierungen mit 27,6% Pb beobachtet. Die Temperaturkoeffizienten der Härte bei allen Legierungen von gleicher Prozentzusammensetzung stehen ziemlich nahe beieinander (außer der Legierung mit 12,4% Pb).

6. Zinn-Zink

Zur Darstellung der Legierungen wurde Zinn, Marke „KAHLBAUM“ und Zink von KAHLBAUM in Stangen gewählt. Die Ergebnisse sind in Fig. 9 dargestellt.

¹⁾ Die letzteren Legierungen sind uns in liebenswürdiger Weise von Herrn N. W. AGEJEWA zur Verfügung gestellt worden.

Die Legierungen mit 8,7% Zinkgehalt besitzen bei allen Temperaturen eine höhere Härte, als das reine Zinn; folglich ist von seiten des Zinns eine feste Lösung vorhanden. Legierungen, welche 2,8% Sn enthalten, besitzen eine im Vergleich zu Zink etwas erhöhte Härte nur bei Zimmertemperatur und bei 70°. Die mittleren Teile der Härtelinien bei allen Temperaturen stellen

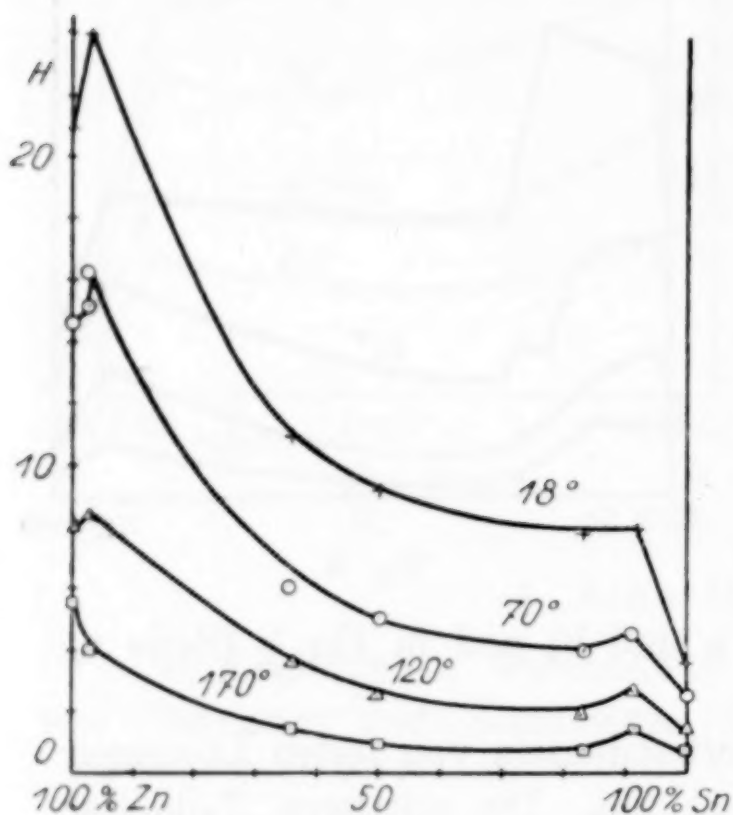


Fig. 9

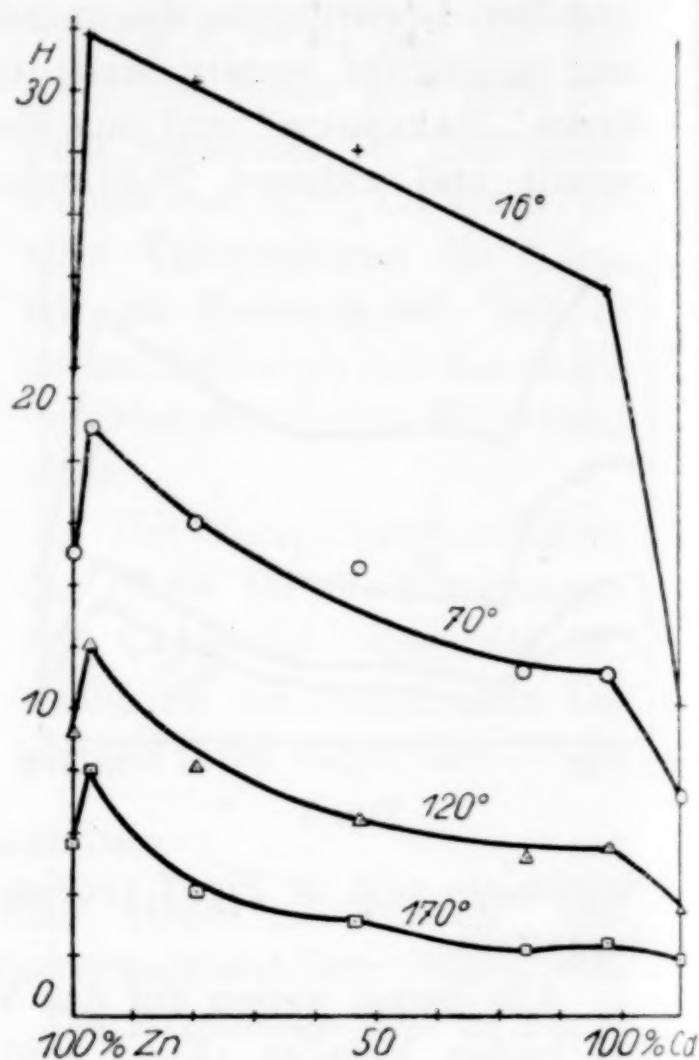


Fig. 10

Kurven dar, welche mit der Konvexität zur Konzentrationsachse gewendet sind.

7. Zink-Cadmium

Zur Darstellung der Legierungen wurde Cadmium von KAHLBAUM, Vorkriegsproduktion, und Zink von KAHLBAUM in Stangen gewählt. Die Legierungen wurden während 460 Stunden bei 200° ausgeglüht. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 dargestellt.

Die Härtebestimmung der Legierungen wurde bei $P = 19,8$ kg ausgeführt.

Fig. 10 zeigt, daß alle Legierungen bei allen Temperaturen eine höhere Härte als die reinen Metalle besitzen.

Der maximale Temperaturkoeffizient der Härte wird bei der eutektischen Legierung (73,4% Cd) und bei derselben nahestehenden mit 87% Cd beobachtet.

2. Beurteilung der Ergebnisse

Die mittleren Teile der Linien, welche die Härteveränderung der Legierungen im Zusammenhange mit der Zusammensetzung zeigen, besitzen bei allen Temperaturen in allen Systemen, außer Sn-Pb, einen gleichmäßigen Lauf. Es ist möglich, daß Schwankungen der absoluten Größe der Härte, die bei den Sn-Pb-Legierungen auftreten, durch ungenügend andauerndes Ausglühen bedingt worden sind.

Bei der logarithmischen Darstellung ($\log H, t$) bestimmen die experimentellen Daten in ziemlich guter Weise gerade Linien, in einigen Fällen zwei Abschnitte von Geraden. Folglich kann die Abhängigkeit zwischen der Größe der BRINELL'schen Härte H und der Temperatur t der untersuchten Legierungen durch die Exponentialfunktion $H = K e^{-\alpha t}$ dargestellt werden.

Der Knick der Geraden bei den Legierungen mit 2,7% Bi im System Cd-Bi, mit 8,7% und 38% Cd im System Cd-Pb und mit 1,7%, 2,9% und 90,9% Pb im System Sn-Pb kann durch den Übergang der zweiten Komponente beim Erhitzen in die feste Lösung erklärt werden. Die Knicke der Geraden im System Cd-Sn sind mit der eutektoiden Umwandlung in diesem System in Zusammenhang zu bringen, und in den Systemen Cd-Zn und Sn-Zn mit denjenigen Umwandlungen, welche im Zinn bei 100° und im Zink bei 175° stattfinden.¹⁾

Der Temperaturkoeffizient der Härte α der untersuchten Legierungen, welcher durch das Verhältnis $\alpha = \frac{\lg H_2 - \lg H_1}{t_2 - t_1}$ bestimmt wird, ist größer als der Temperaturkoeffizient der reinen Metalle. Die größte Zunahme des Temperaturkoeffizienten wurde für die Legierungen Bi-Sn (von 0,0028 bis 0,0117), die geringste für die Legierungen Pb-Cd (von 0,0039 bis 0,0057) und Zn-Sn (von 0,0038 bis 0,0056) beobachtet.

Im System Bi-Sn sind feste Lösungen von geringen Konzentrationen beiderseits vorhanden, im System Pb-Cd nur von seiten des Bleies, im System Zn-Sn werden keine festen Lösungen aufgewiesen. Ein anderes System, in dem nach Literaturangaben keine festen Lösungen vorhanden sind, nämlich Cd-Bi, zeigt eine bedeutende Größenveränderung des Temperaturkoeffizienten. Also ist die absolute Änderung des Temperaturkoeffizienten der Härte nicht

¹⁾ W. SCHISCHOKIN, l. c.

in Abhängigkeit vom Vorhandensein oder vom Fehlen fester Lösungen im System zu stellen.

Ebenso gibt die relative Änderung des Temperaturkoeffizienten der Härte bei Legierungen mit geringem Gehalte des zweiten Komponenten keine bestimmte Antwort auf die Frage über den Charakter der Beimengung. Das Zinn löst sich in Cadmium, das Zink nicht, trotzdem aber ergeben beide Legierungen des Cadmiums mit geringen Mengen Sn und Bi ein scharfes Ansteigen des Temperaturkoeffizienten. Zinn und Cadmium lösen sich in Blei, — der Temperaturkoeffizient steigt im ersten Falle und ändert sich nicht im zweiten Falle.

Von Interesse ist zu vermerken, daß die größte Veränderung des Temperaturkoeffizienten der Härte in Legierungen stattfindet, deren Zweige der Schmelzkurven der Gleichung von SCHRÖDER-LE CHATELIER genügen (Bi-Sn, Cd-Bi, Sn-Cd).¹⁾

In allen untersuchten Systemen, außer demjenigen von Sn-Cd, wird der höchste Temperaturkoeffizient der Härte bei den eutektischen und in denselben nahestehenden Legierungen beobachtet. Ein bedeutendes Verschieben des Maximums des Temperaturkoeffizienten im System Sn-Cd seitwärts von der eutektischen (mit 29,4 bis 66,2% Cd) kann vielleicht durch das Vorhandensein eines eutektoiden Punktes erklärt werden. Dasselbe kann auch von einer gewissen Verschiebung (von 24,2% bis 27,6% Pb) des Maximums des Temperaturkoeffizienten im System Sn-Pb gesagt werden.

Die Größe des Temperaturkoeffizienten der Härte wird durch die Bedingungen des Ausglühens augenscheinlich nicht beeinflusst, was aus dem Vergleich der Temperaturkoeffizienten ein und derselben Legierungen in verschiedenen Versuchsserien im System Sn-Pb zu ersehen ist.

In denjenigen Fällen, wo bei der logarithmischen Darstellung die Härteveränderung im Zusammenhange mit der Temperatur durch zwei Gerade bestimmt wird, ist der Temperaturkoeffizient bei höheren Temperaturen stets bedeutender als der Temperaturkoeffizient bei niedrigeren Temperaturen.

¹⁾ D. H. ANDREWS u. J. JOHNSTON, Journ. Inst. of Met. (2) 32 (1924), 385.

Leningrad, Polytechnisches Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1930.

Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassätzen

Von G. TAMMANN und W. OELSEN

Mit 17 Figuren im Text

Die Vorgänge, welche beim Zusammenschmelzen der gewöhnlichsten Glassätze sich vollziehen, sind zum größten Teil unbekannt¹⁾, obwohl die Möglichkeit, sie auf Grund von Erhitzungskurven verbunden mit analytischen Untersuchungen zu verfolgen, schon seit längerer Zeit besteht.²⁾ Im folgenden sind für drei typische Glassätze: einen Soda-, einen Blei- und einen Sulfatglassatz, die Vorgänge während des Entstehens der betreffenden Gläser näher verfolgt worden.

I. Sodaglas

In Fig. 1 bezieht sich die Erhitzungskurve I auf die Erhitzung eines Sodaglassatzes von folgender Zusammensetzung:

1000 Teile SiO_2
(gefällt, geglüht),
400 Teile CaCO_3
(Schlemmkreide),
300 Teile Na_2CO_3 .

Diese Erhitzungskurve zeigt eine Verzögerung, welche bei 600° einsetzt und bei etwa 840° aufhört, sowie eine Beschleunigung, welche bei etwa 1100° einsetzt. Durch diese Beschleunigung wird der normale Verlauf der Erhitzungskurve erst bei 1200° wieder erreicht.

Bei 600° beginnt die Kohlensäureabgabe aus dem Glassatz, welche durch Wägen des Gemisches nach dem Erhitzen auf eine bestimmte

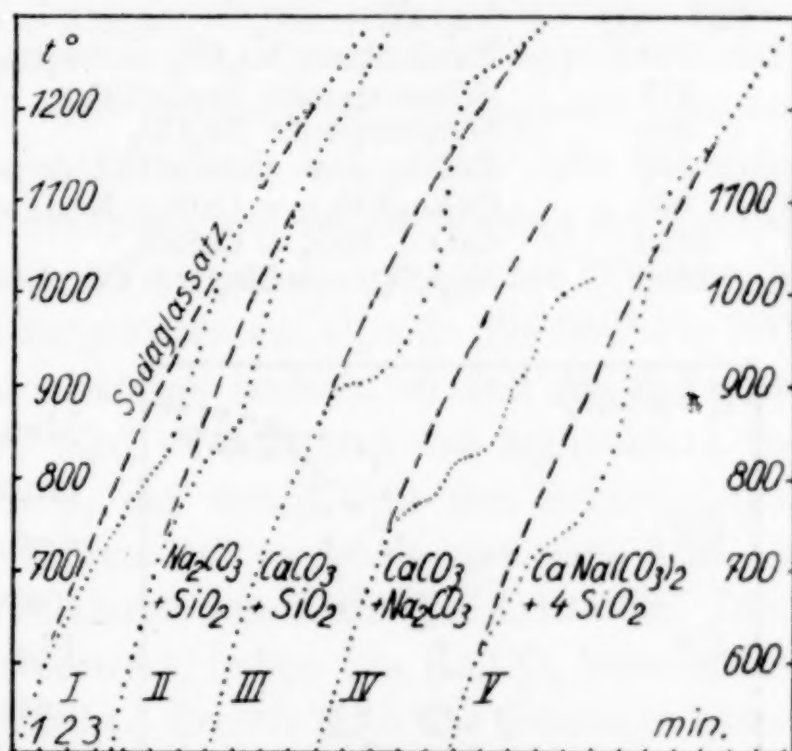


Fig. 1

¹⁾ Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. E. ZSCHIMMER, der im November 1929 sich über die mangelhaften Kenntnisse der Vorgänge beim Zusammenschmelzen von Glassätzen beklagte. G. T.

²⁾ G. TAMMANN u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 21.

Temperatur leicht nachgewiesen werden kann. Diese Kohlensäureabgabe ist bei 860° schon beendet, wie aus Kurve II, Fig. 2 zu ersehen ist, welche die Gewichtsabnahme des Glassatzes während des Erhitzens mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 10°/min. in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergibt. Die in dieser Weise bestimmten Temperaturen des Beginns 600° und des Endes 860° der Kohlensäureabgabe stimmen mit den aus der Erhitzungskurve (Fig. 1, I) gefundenen überein. Die Kohlensäure entweicht also aus dem Glassatz zwischen 600° und 860°.

In der folgenden Tabelle sind für einige Reaktionen der Bestandteile des Glassatzes die Temperaturen ihres merklichen Beginns angegeben.

Tabelle 1

t°	Reaktion	Autor
600—830	$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2$	1)
720—900	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$	2)
780	Eutektikum $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	3)
813	Schmelzpunkt $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	3)
855	Schmelzpunkt Na_2CO_3	3)
912	$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ($p = 760 \text{ mm}$)	4)
960	$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 = \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	3)
1010	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$	5)
2260	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ($p = 760 \text{ mm}$, extrapol.)	6)

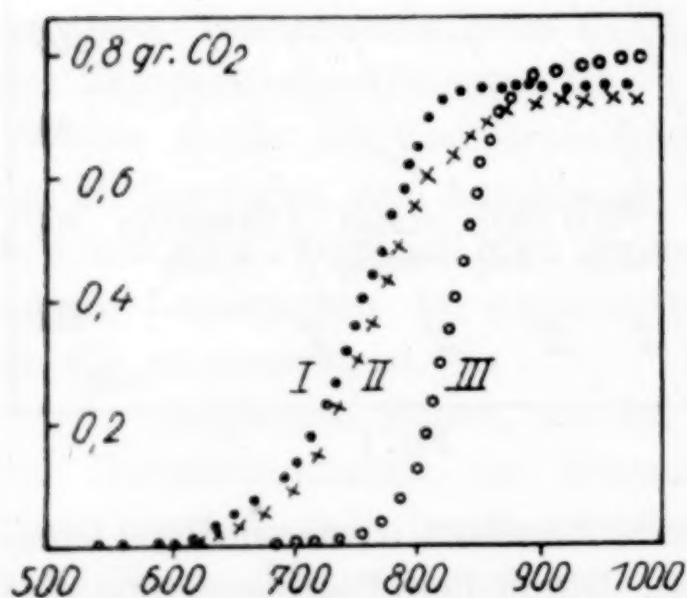


Fig. 2

Beim Erhitzen äquivalenter Mengen SiO_2 und Na_2CO_3 beginnt bei 780° eine Verzögerung des Temperaturanstieges, wie man aus der Erhitzungskurve II, Fig. 1, ersehen kann, also 70° unterhalb des Schmelzpunktes des Na_2CO_3 , weil die Kieselsäure auf das Na_2CO_3 schon im festen Zustande eingewirkt hat und durch die Bildung von Na_2SiO_3 der Schmelzpunkt des Na_2CO_3

1) Fig. 2, Kurve I.

2) COBB, Journ. Soc. Chem. Ind. 29 (1910), 69, 250, 335, 608, 799.

3) NIGGLI, Z. anorg. Chem. 84 (1914), 229; 98 (1916), 241.

4) ZAVRIEFF, Compt. rend. 145 (1907); HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 98 (1916), 48.

5) TAMMANN u. PAPE, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 54.

6) LEBEAU, Compt. rend. 1903, S. 1255.

erniedrigt wird. Bei 880° ist der größte Teil der Kohlensäure aus der Schmelze unter starker Blasenbildung entwickelt. Bestimmt man die abgegebenen Kohlensäuremengen durch Wägen des Schmelzrohres während des Erhitzens mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $10^{\circ}/\text{min.}$, so ergibt sich die Kurve III der Fig. 2. Die Temperatur des Beginns der Kohlensäureabgabe liegt etwas tiefer als auf der Erhitzungskurve II, Fig. 1, zu erkennen ist.

Beim Erhitzen äquivalenter Mengen CaCO_3 und SiO_2 erhält man die Erhitzungskurve III, Fig. 1. Bei 890° beginnt das Absieden der Kohlensäure. Diese Temperatur unterscheidet sich nicht merklich von derjenigen, bei der das Absieden der Kohlensäure aus dem CaCO_3 ohne Zusatz von Kieselsäure erfolgt.¹⁾ Die Bildung von CaSiO_3 beginnt bei 1010° so lebhaft zu werden, daß eine erhebliche Beschleunigung des Temperaturanstieges einsetzt.

Die Kurve IV, Fig. 1, gibt die Erhitzungskurve eines äquivalenten Gemenges von Na_2CO_3 und CaCO_3 wieder. Das Schmelzen beginnt bei der eutektischen Temperatur des Na_2CO_3 und des Doppelkarbonats $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ bei 780° . Bei 813° entsteht ein Haltepunkt, welcher dem Schmelzpunkt des Doppelkarbonats entspricht. Die Schmelze wird alsbald von Bläschen durchperlt und bei Steigerung der Temperatur auf 900° tritt eine weitere Verzögerung infolge der CO_2 -Abgabe aus dem vom Na_2CO_3 nicht aufgelösten CaCO_3 ein. Bei 960° bis 980° wird die CO_2 -Abgabe außerordentlich lebhaft, so daß die Schmelze in dem Tiegel hochgedrückt wird. Wenn man das äquivalente Gemenge von Na_2CO_3 und CaCO_3 nur wenig über den Schmelzpunkt des Doppelkarbonats (813°) erhitzt hat, so erhält man nach dem Abkühlen das Doppelkarbonat in klaren durchsichtigen Kristallen. Diese werden durch Wasser leicht zersetzt, indem das Na_2CO_3 herausgelöst wird, und das CaCO_3 hinterbleibt. Erhitzt man das Gemenge höher, so erhält man, wenn über 960° erhitzt wird, nur ein porzellanartiges, undurchsichtiges Gemenge von CaO , Na_2O und Na_2CO_3 .

Die Entwicklung der Kohlensäure aus dem Glassatz beginnt bei auffallend tiefer Temperatur, nämlich bei 600° , während bei Einwirkung von SiO_2 auf CaCO_3 die CO_2 -Entwicklung bei 912° und bei der Einwirkung von SiO_2 auf Na_2CO_3 erst bei 720° einsetzt. Der Grund hierfür ist in der Bildung des Doppelkarbonats $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ zu suchen, auf welches die Kieselsäure schon bei 600° zu wirken beginnt, während sie auf seine Komponenten erst bei höheren Temperaturen

¹⁾ TAMMANN u. PAPE, l. c.; HEDVALL, l. c.

einwirkt. Es entspricht das der allgemeinen Regel, daß die innere Diffusion und damit auch die Reaktionsfähigkeit bei um so tieferer Temperatur einsetzt, je tiefer der Schmelzpunkt liegt. Erhitzt man das Doppelkarbonat, erhalten durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Na_2CO_3 und CaCO_3 auf 820° , mit Kieselsäure im gleichen Gewichtsverhältnis wie im Glassatz, so erhält man die Erhitzungskurve V, Fig. 1. Ein Vergleich mit der Erhitzungskurve I des Glassatzes zeigt, daß die Verzögerung, welche der CO_2 -Abgabe entspricht, bei der gleichen Temperatur (600°) einsetzt, aber beim Doppelkarbonat schon bei tieferer Temperatur ($720\text{--}760^\circ$) ausgeprägter wird, und auch bei tieferer Temperatur beendet ist als im Glassatz, weil in diesem sich das Doppelkarbonat erst während des Erhitzens bildet. Die Temperaturen des Beginns und des Endes der CO_2 -Abgabe in Fig. 2, Kurve I [$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{SiO}_2$] und Kurve II (Glassatz) entsprechen den auf den Erhitzungskurven V und I der Fig. 1.

Nach dem Erhitzen auf 1200° ist der Glassatz vollkommen geschmolzen und nach dem Abkühlen enthält man ein klares Glas.

Zu diesen Versuchen war, wie erwähnt, fein verteiltes, gefälltes und dann geglühtes SiO_2 benutzt. Erhitzt man einen Glassatz, in dem dieses SiO_2 durch Dörrentrupper Kristallquarzmehl Nr. 11 ersetzt ist, so erhält man Erhitzungskurven, die sich von denen der Fig. 1 nicht unterscheiden. Wenn auch in dieser Mischung die Reaktionsgeschwindigkeit etwas verkleinert sein mag, so wirken sich die Reaktionswärmen doch fast in derselben Weise auf den Erhitzungskurven aus, weil der Satz mit dem Dörrentrupper Kristallquarzmehl ein viel kleineres Volumen einnimmt als der mit gefällter Kieselsäure. Nimmt man einen grobkörnigen Dörrentrupper Kristallquarzsand, Korngröße etwa $0,2\text{ mm}$, so sind auf den betreffenden Erhitzungskurven nur diejenigen Wärmeeffekte deutlich ausgeprägt, die durch Reaktionen verursacht werden, an denen die Kieselsäure nicht beteiligt ist, und man muß wegen der verringerten Reaktionsgeschwindigkeit bis 1400° erhitzen, ehe man ein klares Glas erhält.

Bis 1200° wirkt der Glassatz auf Schmelzrohre aus Porzellan oder Pythagorasmasse nicht merklich ein.

Zusammenfassend kann man sagen, daß beim Erhitzen des Sodaglassatzes sich zuerst das Doppelkarbonat $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ bildet. Diese Reaktion beginnt bei etwa 600° , also im festen Zustande. Die Bildung des Doppelkarbonats wird von einer CO_2 -Abgabe durch Einwirkung von SiO_2 begleitet. Darauf beginnt das Schmelzen des Eutektikums von Na_2CO_3 und $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ und die Einwirkung des SiO_2 auf die

Schmelze, die mit steigender Temperatur lebhafter wird, und schließlich kommt es, nachdem das Na_2O auf die Kieselsäure gewirkt hat, zur Einwirkung des CaO auf SiO_2 . Auf diesem Wege verwandelt sich der Glassatz in eine homogene Flüssigkeit.

II. Bleiglas

In Fig. 3 sind vier Erhitzungskurven II — V wiedergegeben, auf Grund deren sich die Erhitzungskurve I des Bleiglassatzes deuten läßt. Diese Er-

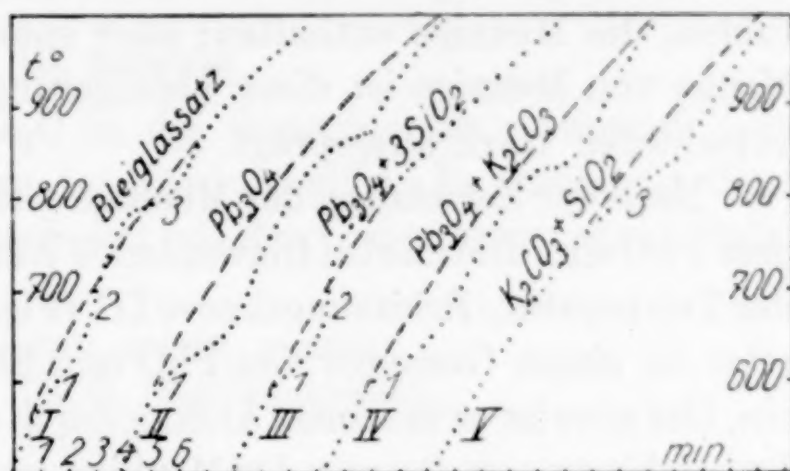


Fig. 3

hitzungskurven sind folgende: Erhitzungskurve I: Bleiglassatz (10 g SiO_2 , 5,2 g Pb_3O_4 , 2,85 g K_2CO_3), Erhitzungskurve II: Pb_3O_4 , Erhitzungskurve III: $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2$, Erhitzungskurve IV: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Pb}_3\text{O}_4$, Erhitzungskurve V: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$.

Außerdem sind in folgender Tabelle 2 noch angegeben die Temperaturen für den Beginn einiger Reaktionen, die während der Erhitzung des Glassatzes vor sich gehen können.

Tabelle 2

t°	Reaktion	Autor
590	$\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{PbO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ($p = 760$ mm)	1)
580	$\text{PbO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{PbSiO}_3$	2)
770	Schmelzpunkt PbSiO_3	3)
879	Schmelzpunkt PbO (im Pt-Tiegel)	4)
894	Schmelzpunkt K_2CO_3	5)

1) Aus der Kurve der Zersetzungsdrucke, W. REINDERS u. HAMBURGER, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 71.

2) TAMMANN u. KALSING, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 68.

3) HILPERT u. WELLER, Ber. chem Ges. 42 (1909), 2969.

4) 879° JÄGER u. GERMS, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 147 (im Pt-Tiegel, ohne Schutzrohr).

875° CUNNINGHAM, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 48 (im Pt-Tiegel, ohne Schutzrohr).

882° SCHENK u. RASSBACH, Ber. chem Ges. 41 (1908), 2917 (im Pt-Tiegel, ohne Schutzrohr).

835° RUER, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 363 u. 50 (1906), 265 (im Porzellantiegel, mit Schutzrohr).

5) HÜTTNER u. TAMMANN, Z. anorg. Chem. 43 (1905), 215.

Im Glassatz macht sich zuerst eine Verzögerung des Temperaturanstiegs bei 600° durch die Entwicklung von O_2 aus Pb_3O_4 bemerkbar. Diese Verzögerung ist auf den Erhitzungskurven aller Gemenge zu finden, die Mennige enthalten; aber entsprechend der verschiedenen Menge von Mennige ist diese Verzögerung auf den Erhitzungskurven verschieden stark ausgeprägt.

Nach der Zersetzung der Mennige setzt die Reaktion des SiO_2 mit dem PbO ein. Die hierbei freiwerdende Wärme beschleunigt den Anstieg der Temperatur, Erhitzungskurve III (Fig. 3). Der Temperaturanstieg setzt in einem Gemenge von PbO und SiO_2 nach der Tabelle bei 580° ein, hier aber ist er in seinem Anfang durch die Wärmeabsorption bei der Entwicklung von O_2 aus der Mennige verdeckt und wird daher erst zwischen 670 und 750° merklich. Diese Beschleunigung ist auch auf der Erhitzungskurve I des Glassatzes zwischen 670 und 730° deutlich.

Auf der Erhitzungskurve IV, $Pb_3O_4 + K_2CO_3$, ist außer der Zersetzung der Mennige noch eine Verzögerung zwischen 830 und 840° zu erkennen, welche mit dem von RÜER bestimmten Schmelzpunkt des Bleioxydes übereinstimmt. Das Schutzrohr des Thermoelements war bei dieser Temperatur stark angegriffen. Wenn im Gemenge größere Mengen Bleioxyd vorhanden sind wie in dem der Erhitzungskurve II, so wird der Schmelzpunkt des PbO durch Einwirkung auf das Porzellan weniger erniedrigt, er liegt dann bei 865°. Das bei 894° beginnende Schmelzen des K_2CO_3 tritt auf der Erhitzungskurve IV nicht hervor, weil das Thermoelement sich auf dem Boden in der bleioxydreichen flüssigen Schicht befand.

Die Reaktion von SiO_2 auf K_2CO_3 beginnt nach der Erhitzungskurve V zu urteilen bei 750°, das sich hierbei bildende K_2SiO_3 löst sich im K_2CO_3 , wodurch dessen Schmelzpunkt von 894° stark erniedrigt wird. Die durch die Einwirkung von SiO_2 auf K_2CO_3 und das darauf folgende Schmelzen des entstandenen Reaktionsgemisches bedingte Verzögerung des Temperaturanstieges ist auch auf der Erhitzungskurve des Glassatzes bei 800° deutlich zu erkennen.

Bei 1200° hatte sich der Glassatz in eine Flüssigkeit verwandelt, aus der sich Fäden ziehen ließen, in denen keine Knötchen mehr zu erkennen waren, ein Zeichen, daß sich keine ungelöste Kieselsäure mehr im Glasfluß befand.

Beim Erhitzen des Bleiglassatzes wird zuerst Sauerstoff von der Mennige abgegeben. Darauf folgt die Reaktion der Kieselsäure mit dem festen PbO und schließlich von 700° an die Reaktion des noch vorhandenen SiO_2 mit dem K_2CO_3 . Das bei 835° flüssig gewordene Bleioxyd scheint sich mit dem bei 894° flüssig werdenden K_2CO_3

nicht zu mischen. In der eutektischen Mischung der Bleisilikate mit dem Schmelzpunkt $675^{\circ 1)}$, kann sich aber auch K_2CO_3 zwischen 580° und 750° unter Zersetzung auflösen.

III. Sulfatglas

Zur Einführung des Na_2O in die Glasschmelze verwendet man meist nicht die Soda, sondern das Natriumsulfat. Es wurde ein Glassatz, welcher das gleiche Glas liefert wie der vorher besprochene Sodaglassatz, hergestellt aus:

1000 Teilen SiO_2 (gefällt, geglüht),
 400 „ $CaCO_3$ (Schlemmkreide),
 400 „ Na_2SO_4
 25 „ C (Zuckerkohle).

Die Erhitzungskurve eines solchen Gemenges zeigt 7 thermische Effekte, und zwar 6 Verzögerungen und eine Beschleunigung des Temperaturanstieges. Diese Effekte sind im Maßstabe von $1\text{ cm} = 100\text{ Sek.}$ für die Zeitachse und $1\text{ cm} = 50^{\circ}$ für die Temperaturachse der Erhitzungskurve gut zu erkennen. Da sie im verkleinerten Maßstabe nicht gut zu erkennen sind, findet man sie in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3

t°	Thermischer Effekt	Reaktion
1. 100—130	Starke Verzögerung	Wasserabgabe nur aus feuchtem Gemenge
2. 235	Verzögerung	Umwandlung des Na_2SO_4
3. 620	Beginn einer schwachen Verzögerung	Beginn der CO_2 -Abgabe
4. 740—800	Stärkere Verzögerung	Reaktionen des Leblancprozesses 740° Beginn: $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$ $Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3$ (Beginn 650°) Eutektika: $Na_2S + Na_2SO_4$ (740°) $Na_2S + Na_2CO_3$ (756°) $Na_2CO_3 + Na_2Ca(CO_3)_2$ (780°) $Na_2SO_4 + CaCO_3$ (795°)
5. 860	Starke Verzögerung	865° Eutektikum $Na_2SO_4 + Na_2SiO_3$ $Na_2SO_4 + CaS + 2SiO_2 = Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + SO_2 + S$ $Na_2SO_4 + Na_2S + 2SiO_2 = 2Na_2SiO_3 + SO_2 + S$
6. 1010	Beschleunigung	$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$
7. 1240	Schwache Verzögerung	Auflösung des $CaSiO_3$ und Bildung einer homogenen Flüssigkeit

¹⁾ HILPERT u. WELLER, l. c.

Im Sulfatglassatz ist die Zahl der Reaktionen eine sehr große, ebenso die Zahl der Zwischenprodukte. Während der Satz nur vier Bestandteile hat, treten im Verlauf der Erhitzung außer den Silikaten noch mindestens zwölf Zwischenprodukte auf, nämlich: CaSO_4 , Na_2CO_3 , $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$, Na_2SO_3 , CaSO_3 , Na_2S , CaS , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)$ und vielleicht auch noch andere Doppelsulfate, ferner CaO , SO_3 , SO_2 und S .

Im folgenden werden die einzelnen Reaktionen in der Reihenfolge, wie sie im Glassatz während der Erhitzung verlaufen und durch thermische Effekte erkennbar werden, näher besprochen werden.

1. Die Reaktionen im Bereich von 20 bis 740°

1. und 2. Die Verzögerung bei 100—130° entspricht der Wasserabgabe aus dem feuchten Gemenge, und die bei 235° der Umwandlung des Na_2SO_4 .

3. Die Verzögerung bei etwa 620° wird durch eine Abgabe von

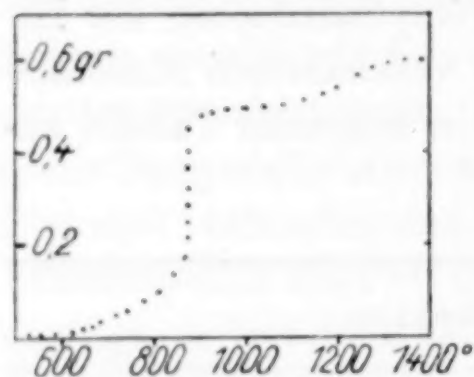


Fig. 4

CO_2 aus dem Glassatz hervorgerufen. Diese CO_2 -Abgabe macht sich schon bei 600° durch eine Gewichtsabnahme des Gemenges bemerkbar, wie man aus Fig. 4 ansehen kann, welche die Gewichtsabnahme des Sulfatglassatzes während des Erhitzens mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 10°/min. in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergibt. Bei 600° beginnt auch die CO_2 -

Abgabe aus dem Sodaglassatz. Das frühe Einsetzen der Reaktion ist auf ähnliche Gründe wie dort zurückzuführen.

Während CaCO_3 auch bei Gegenwart von SiO_2 erst bei 912° sein CO_2 abgibt und Na_2SO_4 erst bei 1200° mit SiO_2 zu reagieren beginnt, fängt im Glassatz die CO_2 -Abgabe schon bei 620° an. Durch Kohlezusatz zu CaCO_3 wird die Temperatur der CO_2 -Abgabe auf 825—900° erniedrigt, weil durch die Bildung von CO der Partialdruck der Kohlensäure über dem CaCO_3 vermindert wird. Diese Erniedrigung der Temperatur des Absiedens der Kohlensäure aus CaCO_3 durch Kohlezusatz ist aber zu gering, um das Einsetzen der CO_2 -Abgabe aus dem Glassatz bei 620° zu erklären. Ein Gemenge von CaCO_3 und Na_2SO_4 schmilzt eutektisch bei 790° (Erhitzungskurve II, Fig. 8). Bei dieser Temperatur werden schon Kohlensäurebläschen aus der Schmelze frei. Fügt man Kohle zu diesem Gemenge, so wird die CO_2 -Abgabe schon bei 770°, also unterhalb der eutektischen Temperatur, durch starkes Brausen bemerkbar, und ist bei 770° so lebhaft,

daß sehr oft der gesamte Tiegelinhalt herausgeschleudert wird. Es wird ein Teil des Na_2SO_4 durch Kohle reduziert, möglicherweise bis zum Na_2S , welches sich wahrscheinlich mit CaCO_3 umsetzt. Eine Reduktion des Na_2SO_4 zu Na_2SO_3 ist nicht anzunehmen, weil letzteres schon bei 518° sich zersetzt, wobei Na_2SO_4 und Na_2S entstehen. Die Reduktion des Na_2SO_4 wird offenbar schon bei etwa 600° , wenn auch langsam, beginnen, und das durch die doppelte Umsetzung



entstehende Na_2CO_3 bildet mit dem überschüssigen CaCO_3 das Doppelkarbonat $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$, welches mit SiO_2 schon bei 600° unter CO_2 -Abgabe zu reagieren beginnt, wie wir beim Sodaglassatz gesehen haben.

2. Die Reaktionen im Bereich von 740 bis 900°

In dem Temperaturintervall von 740 — 900° laufen im Glassatz eine Reihe von Reaktionen ab, welche nur durch eine systematische Untersuchung der Reaktionen der Komponenten des Glassatzes erklärt werden können. In diesem Temperaturbereich laufen nämlich besonders diejenigen Reaktionen ab, welche für den Leblanc-Soda-prozeß von Wichtigkeit sind.

4. Die Verzögerung, welche bei 620° auf der Erhitzungskurve des Sulfatglassatzes beginnt, wird bei 740 — 800° stärker. In Fig. 8, IV, ist dieser Teil der Erhitzungskurve eingezeichnet. Diese Verzögerung ist auch auf der Erhitzungskurve von CaCO_3 und Na_2SO_4 , Fig. 8, II bei 790° zu erkennen, wo sie haltepunktartig ausgeprägt erscheint, und offenbar der eutektischen Temperatur von CaCO_3 und Na_2SO_4 entspricht. Von dieser Temperatur an bemerkt man deutlich das Auftreten von Flüssigkeit, die Masse läßt sich leichter rühren, und außerdem hört man deutlich das Aufsteigen einzelner Kohlensäurebläschen. Bei der Abkühlung nach einer Erhitzung, welche nur bis 850° ging, tritt dieser Haltepunkt bei 790° wieder auf der Abkühlungskurve auf.

Erhitzt man ein äquivalentes Gemenge von Na_2CO_3 und CaSO_4 , so kann in diesem Gemenge, weil sich hier bei der doppelten Umsetzung Wärme entwickelt, schon eine Reaktion im festen Zustande vor sich gehen. Daher liegt die Erhitzungskurve von etwa 740° an über der normalen Erhitzungskurve, bis das Schmelzen des Eutektikums von CaCO_3 und Na_2SO_4 eintritt (Fig. 8, III). Über 795° sind in der Schmelze die vier Salze Na_2SO_4 , CaCO_3 , CaSO_4 und Na_2CO_3 gelöst.

a) Die Reduktion des Na_2SO_4 durch Kohle und das Zustandsdiagramm $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{S}$

Die Reduktion des Na_2SO_4 durch Kohle ist schon bei 740° auf der Erhitzungskurve eines Gemenges von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}$ (Zuckerkohle) Fig. 5, I, durch eine Verzögerung des Anstieges zu erkennen. Von

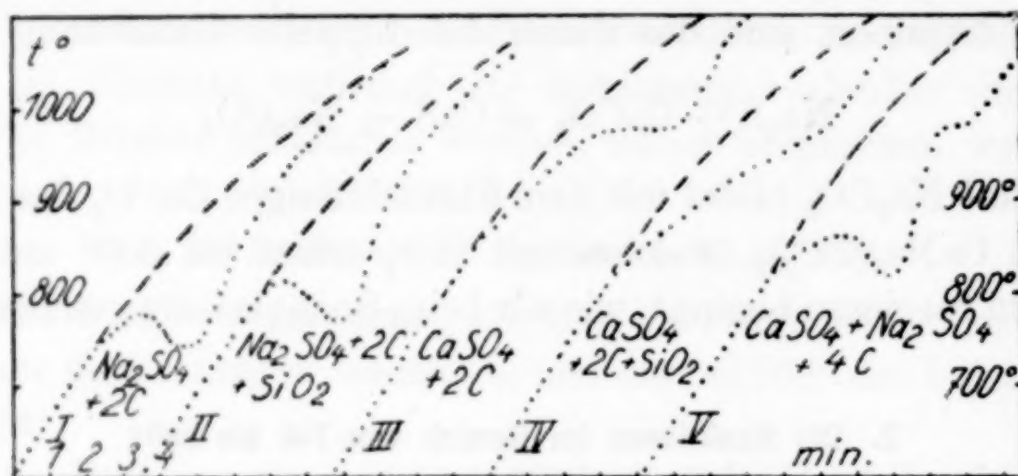


Fig. 5

780° an findet sogar ein Absinken der Temperatur um $20\text{--}40^\circ$ statt, und zwar ist dieses Absinken um so stärker, je größer die im Schmelzrohr enthaltene Menge des Reaktionsgemisches ist. Es überlagern sich hier zwei Vorgänge:

1. Die Reduktion des festen Na_2SO_4 durch Kohle, welche bei 740° beginnt, und bei 780° sehr lebhaft wird.

2. Das Schmelzen des Gemenges von Na_2SO_4 und dem entstandenen Na_2S , dessen eutektische Temperatur bei 740° also 40° unterhalb der Temperatur des beginnenden Absinkens liegt. Das Absinken der Temperatur kann nur bis 740° gehen.

Die Reduktion des Na_2SO_4 verläuft nach dem Erhitzen des Gemenges auf 780° sehr schnell zu Ende, weil die entstehende Schmelze die Kohle benetzt.

Die folgende Fig. 6 zeigt das Zustandsdiagramm von Na_2S und Na_2SO_4 , wie es sich auf Grund von Abkühlungskurven ergibt. Das verwendete Na_2S wurde durch Trocknen des Hydrates $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe bei etwa 150° auf dem Sandbad erhalten. Das so erhaltene Na_2S enthielt nur sehr geringe Mengen von Polysulfiden, seine Farbe war fast weiß mit einem schwachen gelblichen Stich. Der Schmelzpunkt des Na_2S ließ sich auf Grund von Abkühlungskurven nicht ermitteln, da das Schmelzen, welches bei 1040° einsetzt, von einer Zersetzung begleitet ist. Es entwickeln sich bei dieser

Temperatur aus dem geschmolzenen Anteil graue, brennbare Dämpfe, wie auch RENGAGE und COSTEANU¹⁾ gefunden haben. L. FRIEDRICH²⁾ gibt den Schmelzpunkt des Na_2S zu 920° an, bei dieser Temperatur war ein Schmelzen des Produktes im Graphitrohr noch nicht zu bemerken. Das Schmelzen der Gemenge wurde in Rohren aus Pythagorasmasse vorgenommen, welche von der Schmelze bis 1000° nicht merklich angegriffen wurden.

In der folgenden Tabelle sind die Temperaturen der primären Ausscheidung von Na_2S bzw. Na_2SO_4 , die eutektischen Haltepunkte sowie die Haltezeiten auf den Abkühlungskurven für verschiedene Mischungen angegeben.

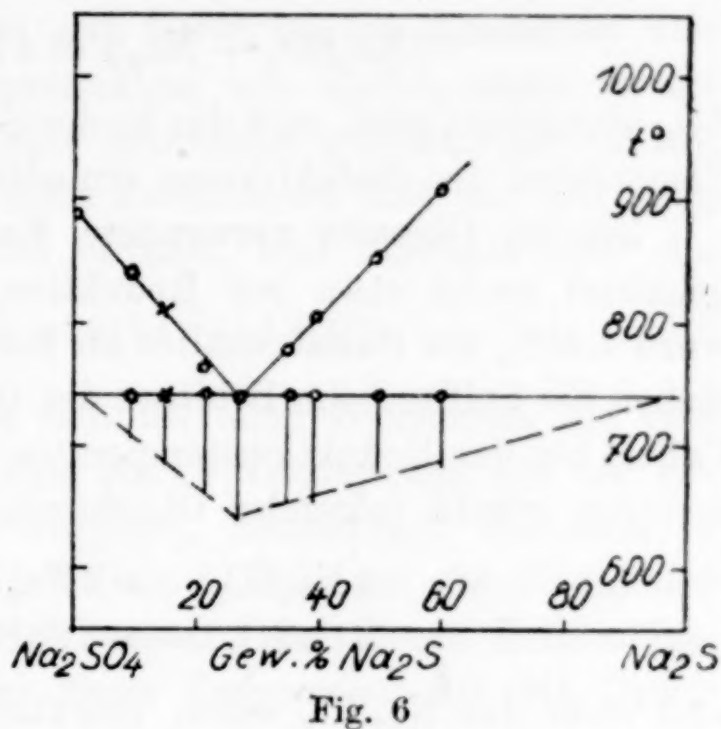


Fig. 6

Tabelle 4

Gew.-% NaS	Primäre Ausscheidung Na_2SO_4 in $^\circ\text{C}$	Primäre Ausscheidung Na_2S in $^\circ\text{C}$	Eutektischer Haltepunkt in $^\circ\text{C}$	Eutektische Haltezeit in Sek.
0	888	—	—	—
10	842	—	740	67
15,5 ³⁾	812	—	740	102
21,8	762	—	740	152
27,5	—	—	740	194
34,8	—	780	740	185
40	—	802	740	161
50	—	854	740	131
60	—	910	740	110
100	—	1040	—	—

Werden die Mischungen von Na_2SO_4 und Na_2S längere Zeit über 950° erhitzt, so findet eine erhebliche Erniedrigung der eutektischen Temperatur statt. Ein 10 Minuten langes Erhitzen auf 1000° er-

¹⁾ RENGAGE u. COSTEANU, Compt. rend. **156** (1913), 791; Bl. Soc. chim. (4) **15** (1914), 717.

²⁾ L. FRIEDRICH, Met. Erz **11** (1914), 86. Schmelzpunkt des Na_2S nach THOMAS u. RULE, 980° ; Journ. of the Chem. Soc. **105** (1914), 177, 2819; **111** (1917), 1063.

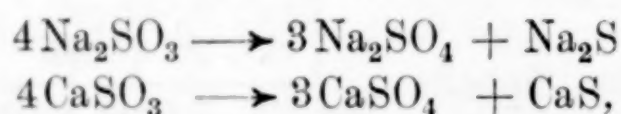
³⁾ Abkühlungskurve von durch Erhitzen auf 1000° zersetzten Na_2SO_3 .

niedrigt auf 710° , weil bei diesen Temperaturen von der Schmelze gemäß folgender Gleichung



SO_2 abgegeben wird, und das in der Schmelze verbleibende Na_2O die Temperatur des Eutektikums erniedrigt.

Die im Glassatz verwendete Kohlemenge (4–7% des Sulfatgehaltes) reicht etwa zur Reduktion der Sulfate zu Sulfiten aus, wozu 4,23% des Sulfatgehaltes an Kohle notwendig wären, doch entstehen die Sulfite beim Erhitzen des Glassatzes nicht, da Na_2SO_3 und CaSO_3 bei der Reduktionstemperatur nicht mehr beständig sind; sie zerfallen gemäß folgender Gleichung



und zwar das Na_2SO_3 schon merklich bei 550° und das CaSO_3 bei 600° . Der Zerfall des Na_2SO_3 und des CaSO_3 wird bei 675° lebhaft und erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, welche sich durch eine außerordentlich starke Beschleunigung des Temperaturanstieges auf den Erhitzungskurven bemerkbar macht (Fig. 7, Ia und IIa). Der

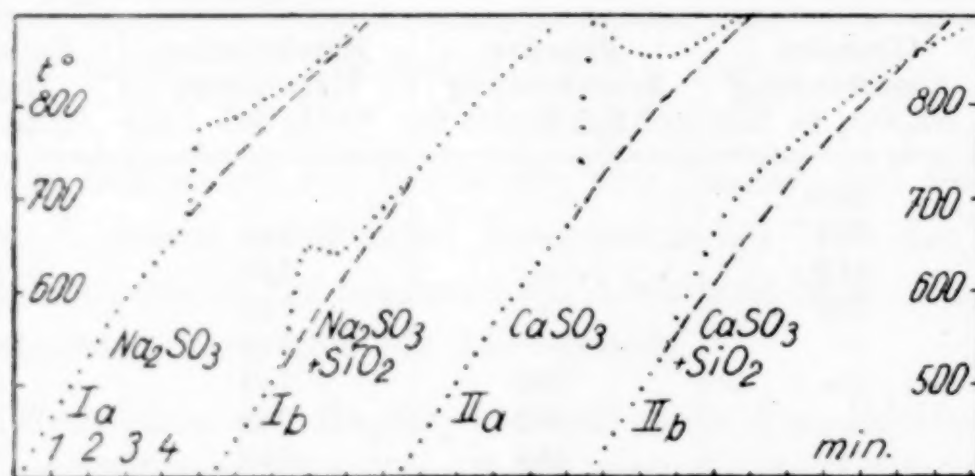


Fig. 7

thermische Effekt erscheint bei CaSO_3 bedeutend größer als bei Na_2SO_3 , denn bei nahezu gleicher Erhitzungsgeschwindigkeit und gleicher Menge erhält man bei CaSO_3 eine plötzliche Temperatursteigerung von $675\text{—}900^{\circ}$ um 225° , und bei Na_2SO_3 nur von 675 bis 775° um 100° . Jedoch stehen die beim Zerfall freiwerdenden Wärmen nicht im Verhältnis dieser Temperatursteigerungen, denn beim Zerfall des Na_2SO_3 schmilzt ein Teil des Gemenges von Na_2SO_4 und Na_2S , weil dessen eutektische Temperatur (740°) überschritten wird, da-

¹⁾ F. FÖRSTER u. K. KUBEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 139 (1925), 261.

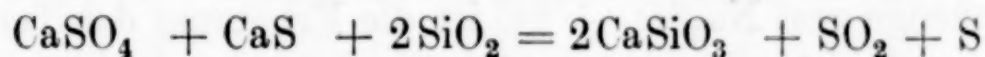
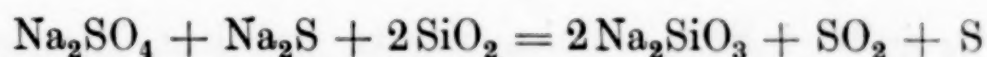
gegen liegt die eutektische Temperatur des CaSO_4 und CaS sicher nicht in dem Intervall der Temperatursteigerung von $675-900^\circ$, denn selbst nach dem Erhitzen auf 1000° ist ein Anzeichen von Schmelzen in den Zersetzungsprodukten von CaSO_3 nicht zu erkennen. Es hinterbleibt dann eine bröckliche gelblichweiße Masse, die sich leicht aus dem Schmelzrohr ausschütten läßt und nur noch sehr wenig sulfidischen Schwefel enthält, weil oberhalb 850° die Reaktion



eintritt. Diese Reaktion macht sich bei allen Gemengen, die CaS neben CaSO_4 enthalten, durch eine starke Verzögerung auf der Erhitzungskurve, welche bei 850° beginnt, bemerkbar. So auch in einem Gemenge von $\text{CaSO}_4 + 2\text{C}$ (Fig. 5, III), wo die Reduktion schon bei 500° beginnt. Bei 970° entsteht auf diesen Erhitzungskurven ein Haltepunkt, weil bei dieser Temperatur der SO_2 -Druck über dem Gemenge von CaSO_4 und CaS gerade gleich einer Atmosphäre ist. Durch Kieselsäurezusatz (Fig. 5, IV) wird das Absieden des SO_2 beschleunigt.

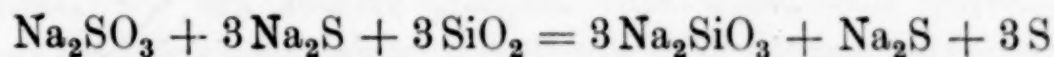
Bei Gegenwart gefällter Kieselsäure wird die Temperatur des lebhaften Zerfalls der beiden Sulfite sehr weit erniedrigt, und zwar beginnt der lebhafte Zerfall des Na_2SO_3 schon bei 518° (Fig. 7, Ib) und der des CaSO_3 bei 530° (Fig. 7, IIb). Diese Erniedrigung kann man darauf zurückführen, daß durch Abspaltung von SO_2 aus Na_2SO_3 Na_2O entsteht, welches sich mit dem SiO_2 vereinigt, oder daß die Zerfallsprodukte des Na_2SO_3 (Na_2SO_4 und Na_2S) mit Kieselsäure zu reagieren beginnen.

Schon bei etwa 500° beginnen die beiden Reaktionen:



durch Entwicklung von Schwefel und SO_2 merklich zu werden.

Außerdem kann die Reaktion



ebenfalls bei der Spaltungstemperatur von 518° eintreten, wodurch die Entwicklung erheblicher Mengen von SO_2 und Schwefel, die bei dieser Temperatur eintritt, verständlich wird.

¹⁾ F. FÖRSTER u. K. KUBEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 139 (1925), 261.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 193.

b) Der Einfluß von Zusätzen auf die Reduktion des Na_2SO_4 durch Kohle

Im Glassatz kann die Reaktion der Sulfate und Sulfide mit der Kieselsäure erst von der Temperatur an beginnen, bei welcher die Reduktion des Na_2SO_4 durch Kohle merklich wird. In der Tat kann man von etwa 780° an einen deutlichen Geruch von SO_2 aus dem Glassatz wahrnehmen. Jedoch ist diese SO_2 -Entwicklung sehr gering. Sie wird erst lebhaft bei 860° (Verzögerung 5, Tabelle 4). Bei dieser Temperatur entwickeln sich neben dem SO_2 auch beträchtliche Mengen von Schwefel.

In allen Na_2SO_4 und Kohle enthaltenden Gemengen ist die Reduktion des Na_2SO_4 von einem Absinken der Temperatur infolge des partiellen Schmelzens von Na_2S und Na_2SO_4 begleitet. Die Temperatur des beginnenden Absinkens wird bei Gegenwart von SiO_2 auf 816° (Fig. 5, II), bei Gegenwart von CaCO_3 auf 840° (Fig. 8, I) und bei Gegenwart von CaSO_4 auf 860° (Fig. 5, V) erhöht.

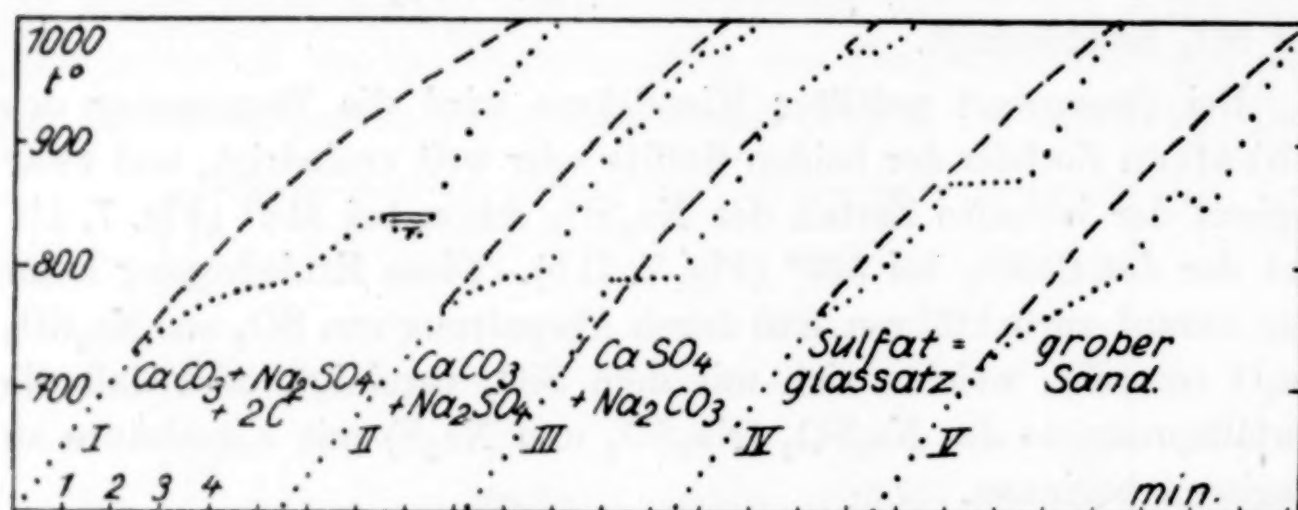


Fig. 8

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} + \text{SiO}_2$. Beim Zusatz gefällter Kieselsäure zu einem Gemenge von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}$ ist die Erhöhung der Temperatur des Beginns des Absinkens von 780° auf 816° folgendermaßen zu deuten. Bei der Temperatur des Beginns der Reduktion des festen Na_2SO_4 durch Kohle (740°) ist die Reaktionsgeschwindigkeit des SiO_2 (gefällt) mit Na_2S und Na_2SO_4 größer als die Reduktionsgeschwindigkeit des Na_2SO_4 , sämtliches gebildete Na_2S wird daher mit SiO_2 und Na_2SO_4 unter Bildung von S , SO_2 und Na_2SiO_3 reagieren. Die Reduktionsgeschwindigkeit des Na_2SO_4 durch Kohle nimmt mit der Temperatur sehr schnell zu, während die Geschwindigkeit der Reaktion von SiO_2 mit Na_2S und Na_2SO_4 abnimmt, weil sich um jedes SiO_2 -Körnchen durch jene Reaktion eine feste Kruste von

kristallisierten Na_2SiO_3 bildet, welche erst bei 865° mit dem Na_2SO_4 eutektisch schmilzt, also bis zu dieser Temperatur die Wirkung der Kieselsäure ausschaltet. Dadurch wird das aus dem Na_2SO_4 entstehende Na_2S nicht mehr aufgezehrt und kann mit dem Überschuß von Na_2SO_4 eutektisch schmelzen, wobei die Temperatur absinkt.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} + \text{CaCO}_3$. Setzt man CaCO_3 zu dem Gemenge von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}$, so tritt das Absinken der Temperatur erst bei 840° ein (Fig. 8, I). Dies ist folgendermaßen zu erklären. Bei der Reduktionstemperatur des Na_2SO_4 durch Kohle (780°) ist die Geschwindigkeit der Reaktion



sehr groß, daher wird das Na_2S sofort nach seinem Entstehen in CaS verwandelt, welches den Schmelzpunkt des Na_2SO_4 nur sehr wenig erniedrigt. Auch das bei dieser doppelten Umsetzung entstehende Na_2CO_3 erniedrigt den Schmelzpunkt des Na_2SO_4 nur wenig, bis 815° . Außerdem wird die Hauptmenge des gebildeten Na_2CO_3 mit dem überschüssigen CaCO_3 das Doppelkarbonat $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ bilden, welches erst bei 813° schmilzt. Erst wenn das schmelzende Na_2SO_4 die Kohle benetzt, kann die Reduktionsgeschwindigkeit des Na_2SO_4 die der doppelten Umsetzung übertreffen, so daß eine Absinken der Temperatur durch das Schmelzen von Na_2S und Na_2SO_4 eintritt.

Daß durch die doppelte Umsetzung wirklich Na_2S verbraucht wird, erkennt man daran, daß das schraffierte Flächenstück auf der Erhitzungskurve von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} + \text{CaCO}_3$ (Fig. 8, I) viel kleiner ist als nach dem Gehalt dieses Gemenges an $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}$ zu erwarten wäre.

Die doppelte Umsetzung: $\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 = \text{CaS} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Diese für den Leblanc-Prozeß wichtige doppelte Umsetzung ließ sich auch mit Hilfe von Differentialerhitzungskurven verfolgen. Das Schutzrohr, welches in das Gemenge taucht, enthielt zwei Thermoelemente, ein Pt-PtRh-Element zum Messen der Temperatur und ein Ni-CrNi-Element, welches gegen ein anderes geschaltet war, dessen Lötstelle sich im Ofen zwischen Tiegel und Heizrohr in gleicher Höhe mit dem im Gemenge stehenden Element befand. Findet im Gemenge beim Erhitzen eine Wärmeentwicklung statt, so nimmt die Temperaturdifferenz zwischen dem Heizrohr und dem Gemenge ab, findet aber eine Wärmeabsorption statt, so nimmt die Temperaturdifferenz

zu. Bei der Abkühlung, bei welcher der Ofen kälter ist als das Gemenge, kehren sich jene Temperaturdifferenzen um.

Kurve Ie, Fig. 9, gibt die Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von CaCO_3 und Na_2S und Kurve Ia die Abkühlungskurve wieder. Bei 170° reagiert das in dem Na_2S enthaltene NaOH mit dem CaCO_3 unter geringer Wärmeentwicklung. Bei etwa 520° verliert

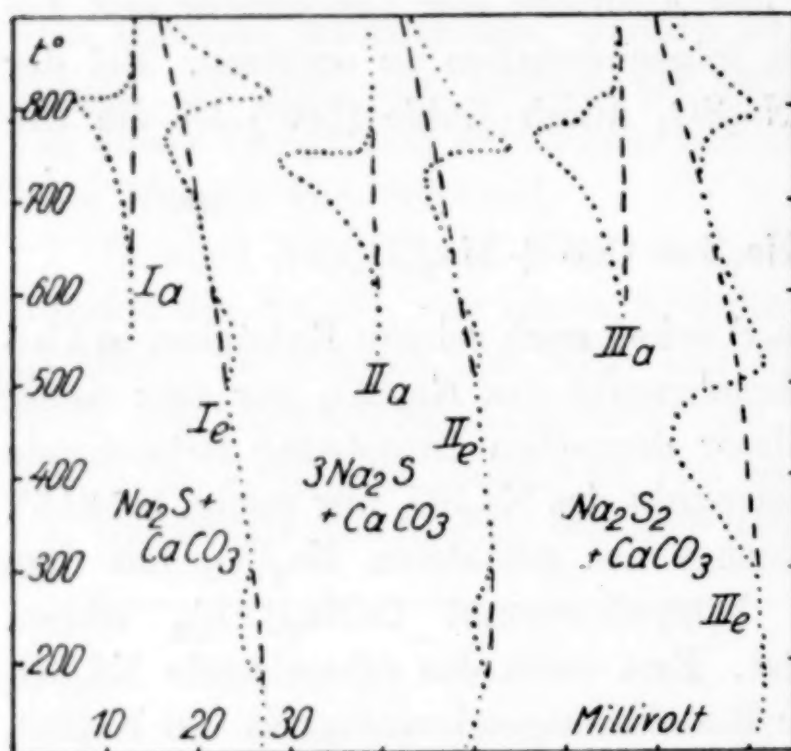
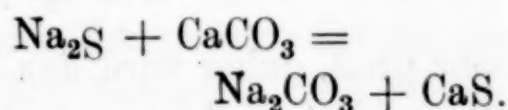


Fig. 9

das gebildete Ca(OH)_2 sein Wasser unter Wärmeabsorption. Bei 670° beginnt die Wärmeentwicklung bei der doppelten Umsetzung:



Bei etwa 770° tritt das Schmelzen des Eutektikums von Na_2CO_3 und dem sich bildenden Doppelkarbonat $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ ein. Diese Wärmeabsorption ist bei 813° , dem Schmelzpunkt des Doppelkarbo-

nates, beendet. Auf der Abkühlungskurve Ia ist bei der Kristallisation des Doppelkarbonates eine Wärmeentwicklung zu beobachten.

In einem Gemenge von $3\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3$ (Kurve IIe) beginnt die Wärmeentwicklung bei 640° und bei 756° das Schmelzen eines Eutektikums, welches seiner Temperatur nach das Eutektikum von Na_2S und Na_2CO_3 ist. Auf der Abkühlungskurve IIa findet sich die der Kristallisation entsprechende Wärmeentwicklung bei derselben Temperatur.

Natriumsulfid purum fusum (MERCK) schmilzt bei 445° , danach zu urteilen, besteht es fast nur aus Na_2S_2 . Erhitzt man molare Mengen dieses Präparates mit CaCO_3 , so beginnt eine erhebliche Wärmeentwicklung schon bei 280° durch den Umsatz mit CaCO_3 , dem eine Wärmeabsorption folgt. Erst bei 740° tritt eine weitere Wärmeabsorption auf, welche dem Schmelzpunkt des Eutektikums $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ und dem dieses Doppelsalzes entspricht.

Das Zustandsdiagramm $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3$

Die Behauptung, daß bei 756° das Eutektikum $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{S}$ schmilzt (Fig. 9, Erhitzungskurve IIe) wird durch das Zustands-

diagramm Fig. 10 gestützt, welches auf Grund von Abkühlungskurven aufgestellt wurde.

c) Das Auftreten der besprochenen Reaktionen im Glassatz

In dem Glassatz (Na_2SO_4 , C, CaCO_3 , SiO_2) beginnt bei 740° die Reduktion des Na_2SO_4 durch Kohle, das entstehende Na_2S reagiert mit Na_2SO_4 und SiO_2 unter Bildung von Na_2SiO_3 , SO_2 und S. An dieser Reaktion ist aber nur ein geringer Anteil des gebildeten Na_2S beteiligt. Die Hauptmenge des Na_2S reagiert mit dem CaCO_3 unter Bildung von Na_2CO_3 und CaS . Das hierbei gebildete Na_2CO_3 reagiert weiter mit dem CaCO_3 , wobei das Doppelkarbonat $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ entsteht, welches mit der Kieselsäure unter Bildung von CaSiO_3 , NaSiO_3 und CO_2 reagiert. Durch

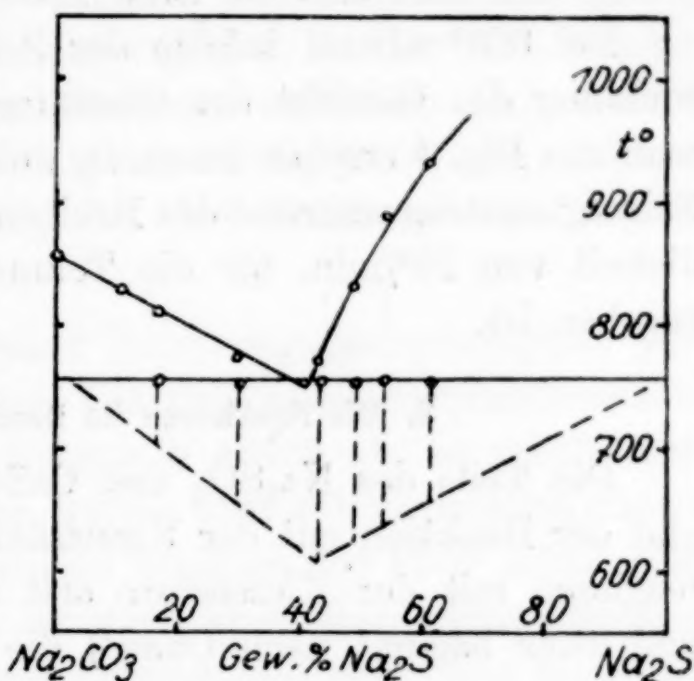
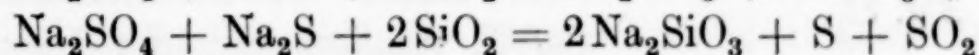
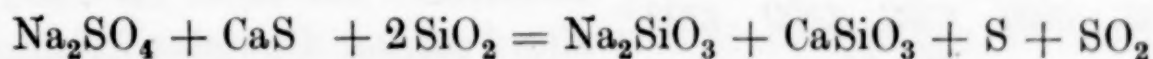


Fig. 10

diese Reaktion werden die Kieselsäurekörnchen von einer dicken Schicht von Na_2SiO_3 und CaSiO_3 umgeben, so daß sie auf das restliche Na_2S , Na_2SO_4 und das gebildete CaS erst bei etwa 860° einwirken können; denn erst bei dieser Temperatur schmilzt das Eutektikum von Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 (865°). Bei 860° entsteht daher auf der Erhitzungskurve des Glassatzes ein deutlicher Haltepunkt (Fig. 8, IV) und aus dem Gemenge entweichen SO_2 und S in dichten Schwaden. Es sind die beiden Reaktionen



bei dieser Temperatur lebhaft.

Die Reduktion des Na_2SO_4 , welche bei 740° einsetzt, ist in einem Gemenge von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}$ schon bei 780° nahezu beendet, weil bei dieser Temperatur das Schmelzen von $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ einsetzt und die Schmelze die Kohle benetzt. Im Glassatz dagegen tritt dieses Schmelzen nicht ein, weil das Na_2S durch CaCO_3 in CaS übergeführt wird, welches mit Na_2SO_4 erst bei viel höherer Temperatur schmilzt. Daher verläuft die Reduktion des Na_2SO_4 im Glassatz noch bis nahe zum Schmelzpunkt des Na_2SO_4 . Benutzt man im Glassatz an Stelle

der gefällten Kieselsäure Dörrentrupper Sand mit einer Korngröße von 0,2 mm, so wird das entstehende Na_2S nicht aufgezehrt und man kann dann deutlich bei 860° ein Absinken der Temperatur infolge des Schmelzens von Na_2S und Na_2SO_4 erkennen (Fig. 8, V). Der grobe Sand reagiert nur sehr langsam mit den Sulfaten und den Sulfiden, daher ist bei 860° die Schwefel- und SO_2 -Entwicklung nur sehr gering und wird erst bei etwa 1100° stärker.

Bei 860° nimmt infolge der Schwefel- und Schwefeldioxydentwicklung das Gewicht des Glassatzes außerordentlich stark ab, wie man aus Fig. 4 ersehen kann, in welcher die Gewichtsabnahme eines Sulfatglassatzes während des Erhitzens mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $10^\circ/\text{min.}$ für die Temperaturen der Abszissenachse angegeben ist.

3. Die Reaktionen im Bereich von 900 bis 1400°

Die Teile des Na_2SO_4 und CaSO_4 , welche nach der Reduktion und der Reaktion mit der Kieselsäure noch im Gemenge verbleiben, reagieren mit der Kieselsäure erst bei viel höheren Temperaturen, und zwar beginnt nach COBB¹⁾ die Reaktion des flüssigen Na_2SO_4

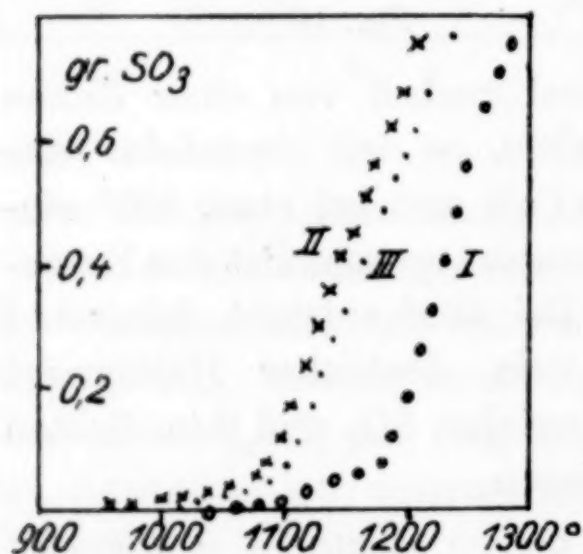


Fig. 11

mit der Kieselsäure bei 1120° und wird bei 1200° lebhaft. In Fig. 11 gibt die Kurve I die Gewichtsabnahme eines äquivalenten Gemenges von Na_2SO_4 und SiO_2 während des Erhitzens mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $5^\circ/\text{min.}$ Bei 1070° ist schon eine Gewichtsabnahme und ein deutlicher Geruch nach SO_2 wahrnehmbar. Bei 1190 bis 1200° setzt eine starke Gewichtsabnahme ein.

CaSO_4 reagiert mit der Kieselsäure schon bei etwas tieferen Temperaturen, nämlich von etwa 1000° an. Die Kurve II, Fig. 11, zeigt die Gewichtsabnahme während des Erhitzens eines molaren Gemenges von CaSO_4 und SiO_2 . Erhitzt man das molare Gemenge von CaSO_4 , Na_2SO_4 und Kieselsäure so beginnt die Gasabgabe wie bei $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$ bei etwa 1000° (Kurve III, Fig. 11).

Auch auf der Kurve der Gewichtsabnahme des Glassatzes Fig. 4 zeigt sich von etwa 1060° ab eine erneute Zunahme der Gewichts-

¹⁾ COBB, l. c.

abnahme, welche bei 1200° stärker wird und bis 1400° andauert. Bei dieser Temperatur verlieren die restlichen Sulfate in der Schmelze ihr SO_3 . Diese Gasabgabe bedingt das „Arbeiten“ des Glasflusses.

6. Bei 1070° erkennt man auf der Erhitzungskurve des Sulfatglassatzes den Beginn einer geringen Wärmeentwicklung, welche auf die Reaktion des restlichen CaO mit SiO_2 zurückzuführen ist. Diese Beschleunigung auf der Erhitzungskurve ist etwas schwächer als auf der Erhitzungskurve des Sodaglassatzes (Fig. 1, I). Das CaO , welches bei dieser Temperatur noch im Gemenge enthalten ist, entsteht einmal durch das Absieden von CO_2 aus CaCO_3 (910°) und andererseits durch die Abgabe von SO_2 aus dem Gemenge von Na_2SO_4 und CaS .

7. Bei 1240° beginnt bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $5^{\circ}/\text{min.}$ der Glassatz zum klaren Glasfluß zusammenzuschmelzen. Kühlt man von Temperaturen unterhalb 1240° ab, so erhält man eine weiße, undurchsichtige Masse, welche aber schon deutlich glasige Teile enthält. Nach 5 Minuten langem Erhitzen auf 1240° erhält man ein klares Glas, nach kürzerem Erhitzen aber eine undurchsichtige Masse, in der nur vereinzelte Teile durchsichtig sind. Die Masse ist wohl durch CaO und vielleicht auch durch CaSiO_3 -Teilchen getrübt.

4. Die Galle

Findet keine ausreichende Reduktion der Sulfate während des Erhitzens des Glassatzes statt, so hinterbleibt auch nach dem Erhitzen auf 1400° auf dem Glassatz schwimmend noch flüssiges Na_2SO_4 , die Galle, in der noch CaSO_4 und Na_2SiO_3 gelöst sind.

Die Bildung der Galle beruht auf der Schwerlöslichkeit des Na_2SO_4 in dem Glasfluß. Ähnlich wie Äther und Wasser oder besser Phenol und Wasser sich nur im begrenzten Maße mischen, so mischen sich flüssiges Na_2SO_4 und der Glasfluß nicht in allen Verhältnissen, sondern es bilden sich zwei Schichten. Die spezifisch leichtere Na_2SO_4 -reiche Schicht schwimmt auf der an Kieselsäure reichen, und die weitere Einwirkung der Kieselsäure auf das Na_2SO_4 , wobei SO_3 abgegeben wird, kann sich nur an der Grenze der beiden Schichten vollziehen.

Im folgenden wird gezeigt werden, daß Na_2SO_4 und Na_2SiO_3 sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischen, daß aber schon ein Zusatz von weniger als 10% SiO_2 des Na_2SiO_3 genügt, um die Entmischung in zwei flüssige Schichten zu bewirken.

a) Das Zustandsdiagramm Na_2SiO_3 - Na_2SO_4

Es wurden Abkühlungskurven der Mischungen von Na_2SO_4 und Na_2SiO_3 von 10 zu 10% aufgenommen. Das Na_2SiO_3 läßt sich sehr stark unterkühlen, sogar als Glas herstellen; sein spontanes Kristallisationsvermögen ist sehr gering, während seine lineare Kristallisationsgeschwindigkeit erheblich ist; dagegen hat Na_2SO_4 ein großes spontanes Kristallisationsvermögen. Die Folge hiervon ist ein wesentlicher Unterschied in den Abkühlungskurven nach rechtzeitigem

Impfen mit Na_2SiO_3 und ohne Impfen. In Fig. 13 sind je ein Paar der Abkühlungskurven mit Impfen *i* und ohne Impfen für zwei

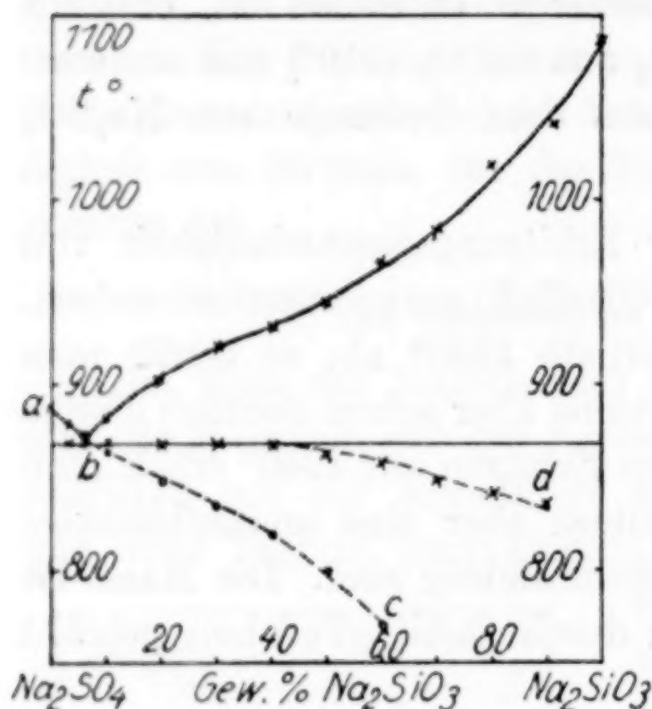


Fig. 12

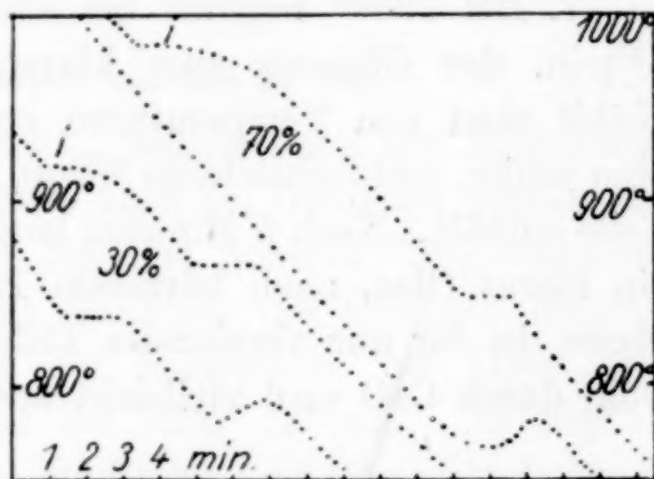


Fig. 13

Mischungen mit 30 und 70% Na_2SiO_3 wiedergegeben. Nach dem Impfen ist die primäre Ausscheidung des Na_2SiO_3 im Punkte *i* deutlich zu erkennen, ferner eine haltepunktartige Verzögerung, bei der das Eutektikum $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ kristallisiert. Wenn nicht geimpft wird, dann fehlt auf den Abkühlungskurven die Verzögerung in den Punkten *i*.

In den Schmelzen mit 7—60% Na_2SiO_3 tritt ohne Impfen zuerst die spontane Kristallisation des Na_2SO_4 ein, der haltepunktartige Verzögerungen auf den Abkühlungskurven entsprechen (Fig. 13, Abkühlungskurve für 30% Na_2SiO_3), und erst unterhalb dieser Temperatur beginnt die zweite spontane Kristallisation, nämlich die des Na_2SiO_3 , bei der auch der eutektische Schmelzrest kristallisiert.

Bei den Schmelzen mit mehr als 60% Na_2SiO_3 tritt ohne Impfen zuerst zwischen 750 und 800° die spontane Kristallisation des Na_2SiO_3 ein, der sich ebenfalls die eutektische Kristallisation anschließt (Fig. 13, Abkühlungskurve für 70% Na_2SiO_3).

Die Temperaturen der primären und sekundären Verzögerungen auf den Abkühlungskurven nach dem Impfen sind in der Fig. 12 durch Kreuze bezeichnet. Wenn nicht geimpft wird, so liegen die ersten Verzögerungen der Abkühlungskurven auf der Kurve *bc*, die eine Fortsetzung der Kurve der primären Ausscheidung von Na_2SO_4 ab ist. Sie ist also auch die Löslichkeitskurve von Na_2SO_4 -Kristallen in den unterkühlten Schmelzen.

Die Verzögerungen bei der eutektischen Kristallisation von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ werden auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit mehr als 50% Na_2SiO_3 bei zu tiefen Temperaturen gefunden (*b d*). Da die Viskosität der Schmelzen mit wachsendem Na_2SiO_3 -Gehalt sehr stark anwächst, so ist diese Erscheinung wohl zurückzuführen auf eine starke Verminderung der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, verbunden mit einer Anreicherung des Na_2SO_4 in der Schmelze an den Na_2SiO_3 -Kristallen. Aus dem Diagramm (Fig. 12) ist ja direkt abzulesen, daß bei einer Übersättigung der Schmelze an Na_2SiO_3 die Ausscheidung des Na_2SO_4 auf die Kurve *b c* fällt.

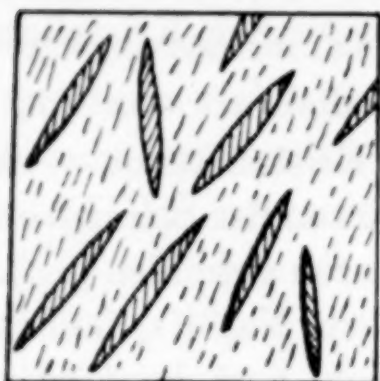
In der folgenden Tabelle 6 sind angegeben für verschiedene Gehalte der Schmelze an Na_2SiO_3 die Temperaturen der primären Ausscheidung des Na_2SO_4 . Die mit einer Asteristik versehenen Temperaturen beziehen sich auf die primäre Ausscheidung des Na_2SO_4 , welche eintritt, wenn das Na_2SiO_3 nicht zur Kristallisation gelangt, also nicht geimpft wurde. In den beiden folgenden Kolonnen sind angegeben die Temperaturen der primären Ausscheidung des Na_2SiO_3 und die der eutektischen Haltepunkte nach geeignetem Impfen.

Tabelle 5

Gew.-% Na_2SiO_3	Primäre Ausscheidung von Na_2SO_4	Prim. Ausscheidung von Na_2SiO_3 (geimpft)	Eutektischer Haltepunkt (geimpft)
0	886	—	—
3	877	—	868
6	871	—	867
10	863*	881	868
20	849*	902	867
30	834*	921	867
40	819*	931	868
50	799*	945	861
60	770*	965	857
70	—	983	848
80	—	1018	841
90	—	1040	835
100	—	1086	—

Schleift man das Schmelzprodukt einer Mischung mit 30% Na_2SiO_3 auf Schmirgelpapier an und poliert es auf einem trockenen Leinenläppchen, so sieht man unter dem Mikroskop bei seitlicher Beleuchtung der Schlifffläche deutlich große dunkle Nadeln von

Na_2SiO_3 in einer hellen Grundmasse, welche zum größten Teil aus Na_2SO_4 besteht, das durch seine Umwandlung bei 240° weiß und undurchsichtig erscheint (Fig. 14).



30% Na_2SiO_3

Fig. 14

b) Die Entmischung in den Na_2SiO_3 - Na_2SO_4 -Schmelzen durch Zusatz von Kieselsäure

Die Form der Kurve der primären Ausscheidung von Na_2SiO_3 (Fig. 12) weist durch ihren flachen Verlauf zwischen 30 und 70% Na_2SiO_3 schon auf eine Neigung zur Entmischung hin. Durch Zusatz wachsender Mengen von SiO_2 wird diese Tendenz verstärkt und schließlich tritt die Entmischung ein.

In Fig. 15 ist für die flüssigen Mischungen von Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ für eine Temperatur oberhalb der Schmelzpunkt der

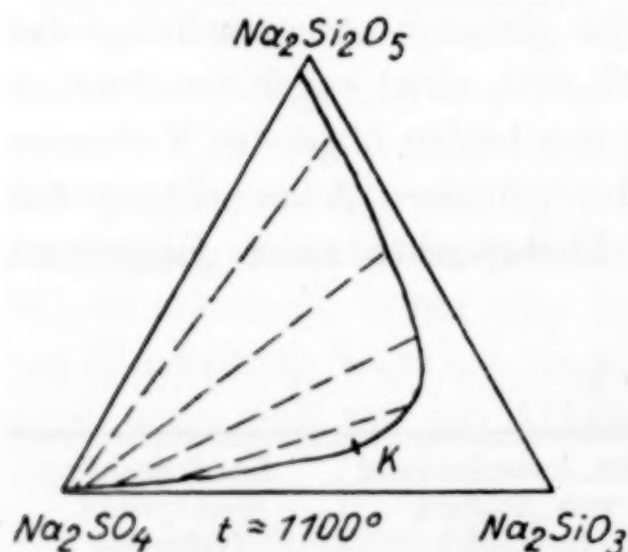


Fig. 15

drei Komponenten die Löslichkeitsisotherme schematisch angegeben. Na_2SO_4 und Na_2SiO_3 sowie Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ¹⁾ mischen sich in allen Verhältnissen, dagegen lösen sich Na_2SO_4 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nur sehr wenig ineinander. Die Mischungslücke in dem binären System Na_2SO_4 - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ wird sich also im ternären schließen. Da schon ein geringer Zusatz von $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zu einer Mischung von Na_2SO_4 +

Na_2SiO_3 eine weitgehende Entmischung hervorruft, können die ersten Konoden mit der Diagrammseite Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 nur einen sehr spitzen Winkel bilden.

In Fig. 16 sind die Schmelzkurven für die drei binären Systeme angegeben. Die Kurve $a b c$ der ternären Mischungen ist die räum-

¹⁾ MOREY u. BOWEN, Journ. Soc. Glass Technol. 9 (1925), 226; Ref. ERTTEL, Glast. Ber. 4, 241.

liche Schnittkurve der Entmischungsfläche und der Flächen primärer Kristallisation, sie bezieht sich also nicht auf eine konstante Temperatur. Die Punkte a , b und c sind die Schnittpunkte der Kurven doppelt gesättigter Schmelzen mit der Entmischungsfläche. Für eine Temperatur t_1 , welche oberhalb der höchsten Temperatur der Kurve abc liegt, und für eine noch höhere Temperatur t_2 sind zwei Löslichkeitsisothermen angedeutet. Die kritischen Punkte K_1

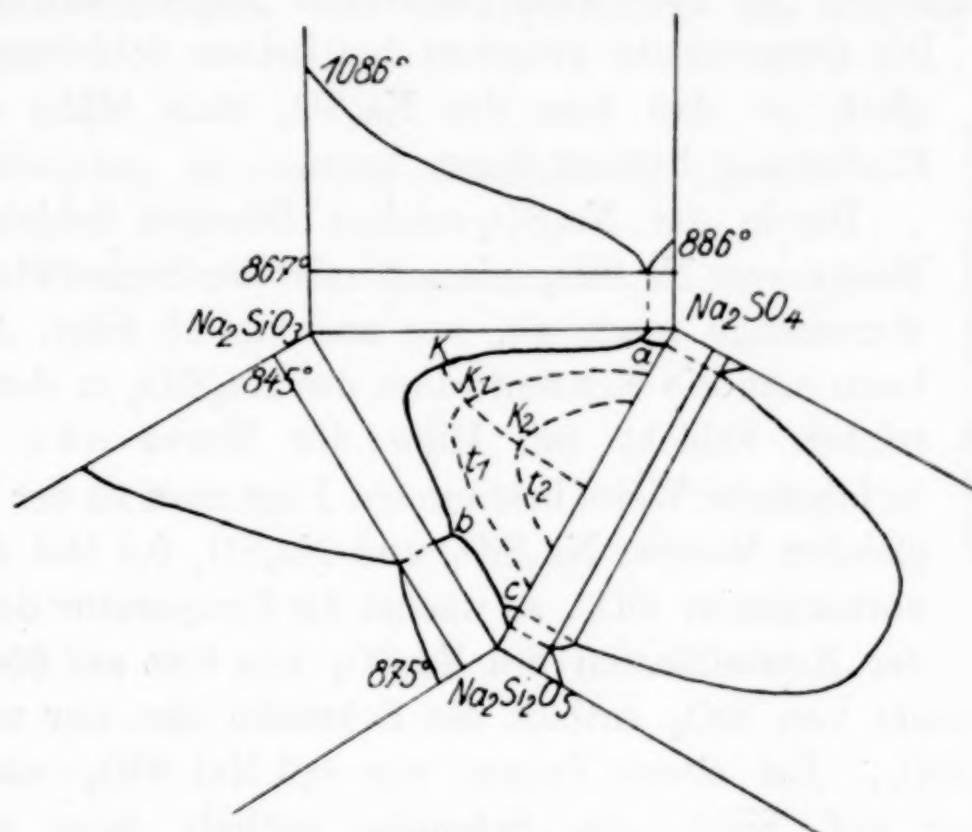
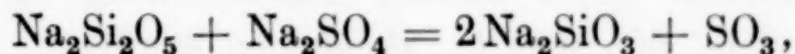


Fig. 16

und K_2 werden sich wahrscheinlich auf der gestrichelten Linie verschieben.

Ähnlich wie die Temperatur wirkt auch die Zeit auf die Lage der Entmischungsfläche, denn mit der Zeit vollzieht sich die Reaktion:



deren Geschwindigkeit in erster Linie von der Größe der Berührungsfläche der beiden flüssigen Phasen abhängt. Erheblich beschleunigt wird die Reaktion zwischen 1350 und 1400° werden, bei welcher Temperatur das flüssige Na_2SO_4 schon lebhaft SO_3 abgibt.¹⁾

Fügt man zu der flüssigen Mischung gleicher Mengen Na_2SiO_3 und Na_2SO_4 bei 1100° nur 10% SiO_2 hinzu, so tritt die Entmischung sehr weitgehend ein. Beim Rühren kann man die beiden Schichten

¹⁾ COBB, l. c.

sehr gut durch ihre verschiedene Viskosität unterscheiden. Die obere Na_2SO_4 -reiche Schicht ist sehr dünnflüssig, die untere Na_2SiO_3 -reiche dagegen sehr zähflüssig, denn die Viskosität des Na_2SiO_3 nimmt mit der von ihm gelösten SiO_2 -Menge sehr stark zu. Nach dem Erkalten und Zerteilen des Schmelzproduktes sieht man im unteren Teile und an der Tiegelwand das durchsichtige und glasig erstarrte Gemisch von Na_2SiO_3 und SiO_2 , in welchem das durch die Umwandlung bei 240° weiß gewordene Na_2SO_4 eingebettet ist (Fig. 17). Die Grenzschrift zwischen den beiden Schichten ist sehr glatt, so daß man das Na_2SO_4 ohne Mühe aus einer Einbettung herausnehmen kann.

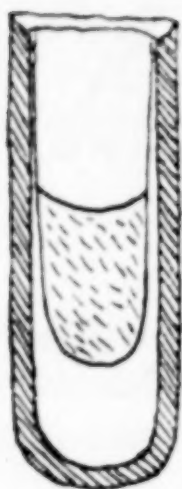


Fig. 17

Die in der Na_2SO_4 -reichen flüssigen Schicht gelöste Menge von Na_2SiO_3 nimmt mit der zugesetzten Kieselsäuremenge rasch ab, wie aus Fig. 15 folgt. Außerdem kann man die Konzentration des Na_2SiO_3 in der Na_2SO_4 -reichen Schicht mit Hilfe der Kurve *abc* (Fig. 12) in folgender Weise bestimmen. Fügt man zu der Mischung gleicher Mengen Na_2SiO_3 und Na_2SO_4 0,3 Mol des in ihr vorhandenen SiO_2 , so wächst die Temperatur des Beginns der Kristallisation des Na_2SO_4 von 800 auf 850° . Nach diesem Zusatz von SiO_2 enthält die Schmelze also nur noch etwa 19% Na_2SiO_3 . Bei einem Zusatz von 0,6 Mol SiO_2 wächst jene Temperatur auf 870° , die Schmelze enthält dann nur noch 7% Na_2SiO_3 , und bei einem Zusatz von 1 Mol SiO_2 wächst sie auf 876° , entsprechend einem Gehalt von 4% Na_2SiO_3 in der Na_2SO_4 -reichen Schicht.

Erhitzt man die Schmelze gleicher Mengen Na_2SO_4 und Na_2SiO_3 , so entwickeln sich von 1180° an in ihr Gasblasen, und bei 1230° steigt die Schmelze unter starker Blasenbildung im Schmelzrohr empor, wobei SO_3 , SO_2 und O_2 abgegeben werden.

Erhitzt man dagegen Na_2SO_4 mit dem sauren Silikat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ auf 1230° , so ist eine Blasenbildung noch nicht zu bemerken, erst von 1300° an beginnt sie. Diese paradoxe Erscheinung ist eine Folge der Abnahme der Na_2SiO_3 -Konzentration in der Na_2SO_4 -Schicht und davon, daß die Reaktion im zweiten Fall fast nur auf die Berührungsfläche beschränkt wird.

Fügt man dagegen feines Quarzmehl zu flüssigem Na_2SO_4 , so wird die Gewichtsabnahme, vgl. Kurve I (Fig. 11) von 1180° an schon sehr erheblich. Das SiO_2 mit seiner großen Oberfläche wirkt

sehr viel schneller auf das flüssige Na_2SO_4 ein als das flüssige $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ mit seiner geringen Oberfläche.

Wenn nicht für hinreichende Reduktion des Na_2SO_4 während der Schmelzung des Glassatzes gesorgt wird, so kann ein Teil des Na_2SO_4 sich als Galle von der flüssigen Glasschmelze trennen. Ein Mittel zur Entfernung der Galle besteht in ihrer Reduktion durch fein verteilte Kohle. Vielleicht könnte man auch dem Kohlenstaub SiO_2 -Staub beimengen, um die Zersetzung des Na_2SO_4 zu beschleunigen.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1930.

Zur Struktur AlCl_3

Von W. E. LASCHKAREW

Mit 2 Figuren im Text

§ 1. Einführung

Die Untersuchung der Struktur von AlCl_3 stößt auf wesentliche Schwierigkeiten, die von physikalisch-chemischen Eigentümlichkeiten dieses Stoffes bedingt sind. Die Tatsache, daß AlCl_3 in reinem Zustande nur in einem zugeschmolzenen Gefäß aufbewahrt werden kann, erschwert die goniometrische Messung seiner Kristalle.

Darum haben wir in der Literatur bloß allgemeine Angaben über die kristallographischen Eigentümlichkeiten von AlCl_3 und zwar nur den Hinweis auf die Zugehörigkeit zur hexagonalen oder trigonalen System.¹⁾

Diese Schwierigkeit hat mich gezwungen die vorzügliche Methode des Drehkristalls aufzugeben und zu versuchen die Struktur von AlCl_3 nach der DERYE-HULL'schen Methode zu bestimmen.

Die Unvollkommenheiten dieser Methode und auch eine Reihe von Schwierigkeiten (die nicht ganz unvermieden werden konnten) zwingen die Resultate der vorliegenden Arbeit als vorläufig zu halten.

§ 2. Herstellung der Präparate

Das durch dreifaches Destillieren gereinigte Kahlbaumpräparat von AlCl_3 wurde in ein Gefäß A (Fig. 1) eingesetzt.

Ferner wurde das Gefäß mit einer GAEDE'schen Ölpumpe ausgepumpt und im Punkte „b“ abgeschmolzen.

Dann wurde durch vorsichtige Erwärmung eine gewisse Menge von AlCl_3 in einen seitlichen, ~~sich~~ mit dem Kapillar „d“ schließenden

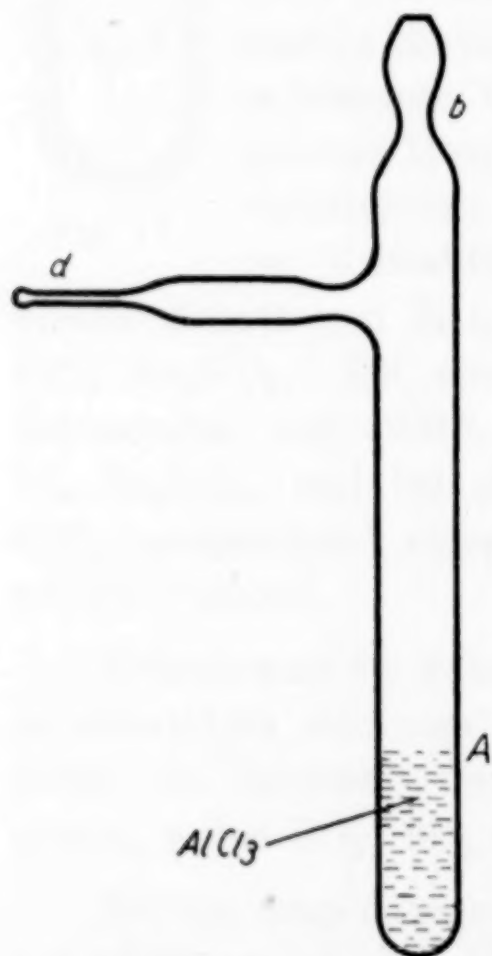


Fig. 1

¹⁾ P. GROTH, Elem. d. Phys. u. Chem. Kristallographie, S. 275. Berlin 1921

Ansatz destilliert. (Der innere Durchmesser des Kapillars ist 0,6 bis 0,8 mm, die Wanddicke 0,05—0,07 mm.)

Nach Abschluß der Destillation wurde der ganze Ansatz losgeschmolzen und mit dem nach unten gerichteten Kapillar, in einem Paraffinbade gewärmt. Das geschmolzene AlCl_3 floß in das Kapillar und erfüllte es in einer stetigen Weise.

Ferner wurde der Ansatz rasch aus dem Bade weggenommen und das Kapillar in das kalte Wasser eingetaucht zur Verminderung der Größe der sich bildenden Kristalle durch Vergrößerung der Kristallisationsgeschwindigkeit. Darauf wurde das Kapillar etwa auf 1 cm oberhalb des Punktes, wo er eingeschmolzen sein mußte, abgeschnitten. Durch eine vorsichtige Erwärmung in einem primitiven elektrischen Ofen wurde AlCl_3 aus dem nötigen Teile des Kapillars entfernt und das letzte gleich nachdem auf der scharfen Flamme des Brenners geschmolzen.

Das im Glase eingeschmolzene feinkristallinische Säule von AlCl_3 hatte eine vollkommen weiße Farbe, die bei dauernder Bestrahlung mit Röntgenstrahlen gelblich wurde.

§ 3. Erzeugung der Röntgenaufnahmen

Zu diesem Zweck wurde das Präparat in eine Debyekammer (Durchmesser des Film 114,9 mm) eingestellt und mit Molybdänstrahlen eines HADDING'schen Rohres durchstrahlt ($\lambda_{K_\alpha} = 0,710 \text{ \AA}$). Die Absorption der Röntgenstrahlen in den Wänden des Kapillars hat leider nicht erlaubt, größere Wellenlängen mit entsprechend großer Dispersion zu verwenden.

Die Herstellung von deutlichen Röntgenaufnahmen erforderte wesentliche Expositionsdauer (bei der Belastung 80 kV·20 mA betrug die Exposition 20 Stunden). Die Aufnahmen wurden mit einem Linealregel gemessen mit einer Genauigkeit bis 0,2 mm.

§ 4. Allgemeine Betrachtungen über die mögliche Struktur AlCl_3

Wollen wir zunächst das hexagonale Gitter betrachten und den Charakter der Packung von Aluminium- und Chlorionen aufzuklären versuchen, bei welcher die beobachtete Dichte von AlCl_3 der ausgerechneten entsprechen sollte.

Nehmen wir an, daß die Chlorionen am dichtesten bei der Berührung gepackt sind, während die Aluminiumionen sich in den Zwischenräumen befinden. Diese Annahme wird von dem großen Unterschied ihrer Halbmesser gerechtfertigt.

Nach den GOLDSMITH'schen Daten sind die Ionenradien $R_{\text{Cl}} = 1,81 \text{ \AA}$ (aus den Alkalihalogeniden) und $R_{\text{Al}} = 0,57 \text{ \AA}$.

Bei solchem Radienverhältnis kann ein Aluminiumion zwischen den Chlorionen noch viel Platz finden. Bei der Berechnung der Dichte aus den vorhergehenden Betrachtungen bekommen wir die Zahl 2,19, die viel kleiner als die experimentelle Zahl 2,44¹⁾ ist.

Diese Diskrepanz weist darauf hin, daß man bei AlCl_3 nicht nur die dichteste Packung hat, sondern daß auch die Wirkungssphäre

eines Chlorions um 4% kleiner ist als bei einem Chlorion in den Verbindungen mit Alkalien. (Dies entspricht der von GOLDSMITH gefundenen Zahl $1,74 \text{ \AA}$ für den Halbmesser von Cl in der Verbindung von SrCl_2).

Wir möchten im voraus den Umstand erwähnen, daß die Röntgenaufnahmen darauf hinweisen, daß das hexagonale Gitter der dichtesten Packung der Chlorionen einen rhomboedrischen Charakter trägt, d. h. daß die Chlorionen näherungsweise einen Würfel mit zentrierten Flächen bilden. Ihre Lagen in den hexagonalen Koordinaten lauten in der ersten Annäherung (000): $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3})$; $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3})$.

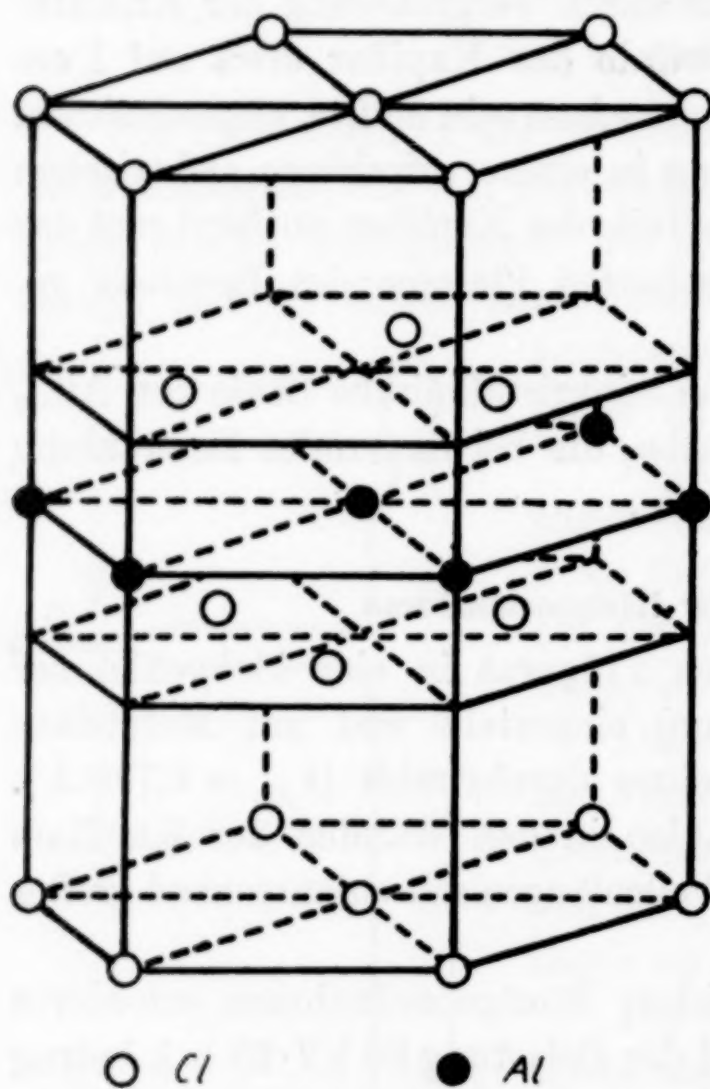


Fig. 2

Die freien Stelle der Zelle (welche bei unserer Struktur eine AlCl_3 -Molekel enthält) die mit Al-Ionen besetzt werden können, sind folgende: $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{6})$; $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{5}{6})$.

Wir müssen daraus eine bestimmte Stelle auswählen. Wir wählen die zweite als die höchst symmetrische aus. Dabei nimmt das Gitter die auf der Fig. 2 angeführte Gestalt an. Das Gitter gehört zur Klasse D_{3d} . Von einer genaueren Bestimmung der räumlichen Gruppen wollen wir absehen, da die genauen Koordinaten der Atomen nicht bestimmt worden sind.

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 257.

Eine solche Gitterstruktur (vgl. Fig. 2) bei der die Ionen mit verschiedenen Vorzeichen schichtenweise alternieren und eine Reihe (in unserem Fall 3) von Nachbarschichten dasselbe Vorzeichen haben, erklärt eine Reihe von physikalisch-chemischen Eigentümlichkeiten von AlCl_3 .

Die Basisflächen, wo sich die Ionen mit demselben Vorzeichen berühren müssen, sozusagen die schwachen Stellen des Kristalls bilden, d. h. die Stellen mit geschwächten Bindungen.

Hier muß eine solche Feldasymmetrie existieren, welche den Kristall hauptsächlich in den Richtungen senkrecht der Hexagonalachse zu wachsen zwingt, wobei sie dünne sechswinklige Tabellen angeben. Ferner erklärt die Schwäche der Bindungen in einigen Schichten diese große Flüchtigkeit von AlCl_3 .

Die Berührung der Ionen von demselben Vorzeichen, die bei solchem Durchmesser Verhältnis der Ionen, wie bei AlCl_3 stattfindet, die mit einem erhöhten Vorrat von potentieller Energie verbunden ist, erklärt die große chemische Aktivität von AlCl_3 (und auch von AlBr_3 oder AlI_3) das leicht in verschiedene Reaktionen mit großer Wärmeentwicklung eintritt.

Ferner müssen die AlCl_3 -Kristalle eine große Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit zeigen, und es ist nicht schwer vorauszusagen, daß die elektrische Leitfähigkeit in den Richtungen senkrecht der Achse größer sein muß als längs der letzten. So, in der ersten Richtung, wo der Abstand zwischen den Aluminiumionen (die allein in der Leitfähigkeit Teil nehmen) $2\frac{1}{2}$ mal größer als längs der Achse ist, kann ein Ion leichter die Stelle ersetzen, aus welcher eine andere fortgegangen ist. Außerdem ist es für die Ionen viel leichter, im Gitter zu wandern, zwischen den schwach verbundenen Schichten von Chlorionen, d. h. senkrecht zur Achse, als ihr parallel.

Vielleicht kann diese Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit die von BILTZ¹⁾ im festen AlCl_3 entdeckte interessante Anomalie der Leitfähigkeit erklären, wie z. B. die Zunahme des Widerstandes mit der Zeit bei der Bewärmung des Präparates.

Vielleicht spielt hier auch eine gewisse Rolle die Veränderung der Orientierung der Kristalliten, die durch den Anfang des Rekristallisationsprozesses bedingt wird.

§ 5. Vergleichung mit dem Experiment

Das oben vorgeschlagene Schema des Gitters AlCl_3 wird im folgenden wahrscheinlich einige Verbesserungen bedürfen und zwar in den folgenden Richtungen.

¹⁾ W. BILTZ u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 39.

So z. B. ziemlich sicher wird der Abstand zwischen den Schichten der Chlorionen, mit einer Zwischenschicht von Aluminiumionen kleiner sein, als zwischen den Schichten mit den Zwischenschichten von Chlorionen, d. h. daß die wahrscheinlichen Koordinaten der Chlorionen $(0\ 0\ 0)$ $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3} + u)$ $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{2}{3} - u)$ sein müssen, wobei u ein kleiner Bruchteil ist. Diese Komplikation muß zur Abnahme der Helligkeit der Reflexionen von den Flächen mit großem dritten Index führen und zum Auftreten von neuen nach der Rhomboederbedingung bestimmten Linien führen.

Eine weitere Komplikation kann deshalb stattfinden, weil die Wirkungssphäre des Aluminiumions (nach den GOLDSMITH'schen Daten) wenigstens um 25% kleiner ist als der Durchmesser der Kugel, die in die freie Stelle zwischen den als kugelförmig gedachten Chlorionen eingeschrieben werden kann.

Bei einer solchen Platzfreiheit kann sich Aluminium nicht im Zentrum dieser Sphäre befinden, weil eine solche Lage nicht dem Minimum der potentiellen Energie entsprechen könnte. Deshalb muß das Streben zum Minimum der potentiellen Energie irgendwie die Symmetrie der Zelle zerstören, entweder unregelmäßig oder in einer regelmäßigen Weise. Im ersten Fall entspricht eine Abnahme der Intensivität der Röntgenreflexionen in hohen Ordnungen, im zweiten Fall außer der allgemeinen Veränderung der Intensität auch möglicherweise das Auftreten von neuen Linien. Es wäre sehr interessant, die Dielektrizitätskonstante in dem Aluminiumchloridkristall zu untersuchen. Es ist möglich, daß ihr Wert sehr groß ist infolge der nicht guten Befestigung des Aluminiumions.

Ferner kann man erwarten, daß für AlCl_3 (eines sehr flüchtigen Stoffes) die schwachen Bindungen in einigen Ebenen eine große Freiheit auch der Wärmebewegung geben werden. Unter diesen Bedingungen kann der, bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur sehr kleine Wärme-faktor wesentliche Werte erreichen und die Reflexionen von nicht sehr hohen Ordnungen zerstören. (Z. B. im Falle des weißen Phosphors zerstört die Wärmebewegung, wie es die Arbeiten von G. NATTA und L. PASSARINI¹⁾, zeigen, alle Linien schon bei Zimmertemperatur.)

Auf den erhaltenen Röntgenaufnahmen von AlCl_3 gelingt es nur, 9 zum K_α von Molybdän gehörige Linien ersehen und nur 5 Linien die zu K_β von Molybdän gehören. (Dabei fallen etwa von der 6. Linie an die Intensitäten scharf herab.) Außer den 14 erwähnten Linien sind noch auf der Aufnahme zwei sehr schwache Linien zu be-

¹⁾ G. NATTA u. L. PASSARINI, Nature 125 (1930), 707.

merken, deren Ursprung nicht aufgeklärt ist. Es ist möglich, daß es neue Linien sind, die oben erörtert waren.

Der Strukturfaktor im Falle der regelmäßigen Zelle hat die Gestalt:

$$\Sigma \sim 1,8 \left[1 + e^{\frac{2\pi i}{3} (h_1 + 2h_2 + h_3)} + e^{\frac{2\pi i}{3} (2h_1 + h_2 + 2h_3)} \right] + e^{\pi i h_3} \cdot$$

Die Intensitäten wurden nach der üblichen Formel

$$J \sim \frac{\sum^2 H}{\text{Sn}^2 \alpha \text{cs} \alpha}$$

berechnet (H = Häufigkeitsfaktor). Die beste Übereinstimmung für Linienlage wird im Falle des Gitters

$$a = 3,475 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 2,45 \pm 0,01 \quad (c = 8,51 \text{ \AA})$$

erhalten.

Tabelle 1
 K_α Mo

Nr.	$h_1 h_2 h_3$	Sin ber.	Sin beob.	Intensität	
				beob.	ber.
I ¹⁾	003 } 101 }	0,125	0,125	stark	7
II	102	0,144	0,144	stark	6
III	104 } 110 }	0,204	0,204	stark	8
IV	105 } 113 } 201 }	0,240	0,239	mittel	5
V	006 } 202 }	0,250	0,250	mittel	2,5
VI	204	0,289	0,288	schwach	1,5
VII	107 } 205 } 121 }	0,315	0,316	mittel	2,5
VIII	116 } 122 }	0,323	0,325	mittel	5
IX	108 } 124 } 300 }	0,354	0,355	schwach	4

Die Vergleichung von experimentellen Daten mit der berechneten gibt eine gute Übereinstimmung für die Lage der DEBYE'schen Linien und eine schlechte für ihre Intensitäten. Die beobachteten Intensitäten für die letzten Linien sind viel schwächer als die berechneten.

Die aus den Dimensionen des Gitters berechnete Dichte ist 2,47 gleich (die beobachtete 2,44).

¹⁾ Die Linie ist verwischt, sie wird mit K_β von der Linie II verflossen.

Zusammenfassung

Es sind Debyeaufnahmen von Aluminiumchlorids hergestellt worden. Es ist festgestellt, daß das Element seiner Struktur durch eine hexagonale Zelle dargestellt ist von der rhomboedrigen Packung mit den Parametern

$$a = 3,475 \pm 0,007 \text{ \AA} \frac{c}{a} = 2,45 \pm 0,01,$$

die eine AlCl_3 -Molekel enthält. Die angenäherten Koordinaten des Chlor- und Al-Ionen sind durch die folgenden Zahlen

$$\overline{\text{Cl}} \begin{pmatrix} 000 \\ 1/3 & 2/3 & 1/3 \\ 2/3 & 1/3 & 2/3 \end{pmatrix} \overline{\text{Al}} (001/2)$$

angegeben. Es ist die Verknüpfung zwischen den Eigentümlichkeiten solcher Gitter und den physikalisch-chemischen Eigenschaften von Aluminiumchlorid betrachtet.

Zum Schluß möchte ich Herrn A. P. KOMAR für seine Hilfe in der Herstellung der Präparate von AlCl_3 und für die schwierige Beschaffung der Aufnahmen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Dann bin ich Herrn P. T. KALITA, dem Mitarbeiter des Chemischen Laboratoriums der Ukrainischen Akademie, zu großem Dank verpflichtet für die Reinigung der Präparate von AlCl_3 und die wertvolle Hilfe bei der Ausarbeitung der Destillationsmethode.

Kiew, Forschungsinstitut für Physik.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1930.

Zur Kenntnis der Bildung des grünen Manganosulfides. II.

Einfluß von NH_4SH , NH_4OH und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ auf den Grünübergang des rosa Sulfides

VON GEORG LANDESEN

Experimentell zum größeren Teil mitbearbeitet von MARIA REISTAL †

Einleitung

Wie in einer früheren Abhandlung¹⁾ über die Bildung des grünen Manganosulfides mitgeteilt worden war, wurden schon während der Abfassung jener Abhandlung Dauerbeobachtungen am ungestörten Übergang des rosa Manganosulfides in seine schwarzgrüne Modifikation (welcher Vorgang kurz als Grünübergang bezeichnet werden soll) unternommen.

Jene, den früher beschriebenen quantitativen Versuchen anfänglich nachgebildeten²⁾ und als Vorversuche gewerteten Dauerbeobachtungen, auf welche daher näher nicht eingegangen werden soll, zeigten schon allgemein, daß auch dann, wenn kein freies NH_3 in die Reaktionsgemische hineingebracht worden war, das mit einer NH_4SH -Lösung gefällte rosa Manganosulfid, wenngleich keinen vollständigen Grünübergang, so doch und gewissermaßen im Gegensatz zu den Feststellungen der erwähnten Abhandlung³⁾ geringe Verfärbungen wiederholt aufwies.

Es wurde nun der Versuch gemacht, durch einen Vergleich der Verfärbungsgeschwindigkeiten unter wechselnden chemischen Bedingungen, sowie durch Beachtung der Einzelercheinungen beim Grünübergang einen tieferen Einblick in den noch immer ungeklärten Chemismus dieses beim Reproduktionsversuch Fehlgriffe wiederholt ergebenden Vorganges zu gewinnen.

¹⁾ A. MICKWITZ u. G. LANDESEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 131 (1923), 101 (bes. 116—117).

²⁾ l. c., S. 108.

³⁾ l. c., S. 118.

Die Übergangserscheinungen

Das erste Sichtbarwerden des Überganges in Schwarzgrün ließ sich scharf beobachten, wenn der einmal gebildete rosa Niederschlag nicht mehr, etwa durch Schütteln, aufgerührt wurde, sondern ruhig unter der Mutterlauge liegen blieb. Allgemein weniger scharf zeigte sich der Fortschritt dieses Überganges, und nur unsicher am Anfang und Ende feststellbar und bei der Ausbreitung verfolgbar war, wegen des viel geringeren Farbenunterschiedes, der scheinbar gleichzeitig mit dem Grünübergang erfolgende, aber von ihm unabhängige Übergang des Rosa in Orange. Diese letztere Erscheinung ist daher wohl meist verspätet bemerkt worden und findet weiterhin mehr beiläufige Erwähnung. Bei mechanischen Störungen des Systems entzogen sich nicht bloß der Beginn, sondern auch vorgeschrittenere Zustände selbst des Grünüberganges der Beobachtung, und der rosa Niederschlag erschien je nach der Geschwindigkeit des Überganges sehr verschiedene Zeiten lang unverändert. Dasselbe gilt auch von den letzten Resten des Rosa oder Orange im schwarzgrün gewordenen Niederschlage, schon lange vor dem Abschluß dieses Überganges.

Die anfängliche grüngraue oder graugrüne Verfärbung trat am Rande, am Boden oder auch an der Oberfläche der Niederschläge, meist scharf gegen das Rosa abgegrenzt, als Fleck oder auch als diffuser Anflug auf und bestand, mit der Lupe betrachtet, aus zahlreichen kleinsten graugrünen bis schwarzgrünen Punkten, welche mehr oder weniger gestreut nebeneinander lagen. Mitunter konnte man aber auch bloß einen oder einige wenige isolierte graue bis schwarze Punkte auf dem rosa Grunde als Anfang des Überganges beobachten.

Das Fortschreiten der Verfärbungen erfolgte bald als Ausbreitung derselben diffus oder mit Abgrenzungen auf noch unveränderte rosa oder orange Nachbargebiete, bald bestand es zunächst in einer Vertiefung der Färbung an der Beginnstelle bis Schwarzgrün, dadurch hervorgerufen, daß in den rosa bzw. orangen Zwischenräumen der nämlichen Stelle sich neue schwarzgrüne Punkte einlagerten, wobei die anfängliche scharfe Abgrenzung vielfach bestehen blieb, oder aber es erfolgten beide Erscheinungen, Ausbreitung und Vertiefung der Verfärbung, gleichzeitig.

An der Oberfläche des Niederschlages führte dieser Prozeß wegen der damit verbundenen Verdichtung zur Loslösung des umgewandelten Anteiles vom rosa verbliebenen in Form eines feinen schwarzen Pulvers oder ebensolcher Flocken, welche, auf der Oberfläche liegen bleibend, nicht selten das darunter befindliche Rosa oder Orange durchschimmern ließen.

Nur ganz allmählich und nach längeren Zeiten trat die kristalline Beschaffenheit der schwarzgrünen Modifikation hervor, und die glänzenden, fast schwarzen Kristalle wurden um so gröber, je langsamer der Übergang erfolgt war.

Der Orangeübergang begann in der gleichen Weise wie der Grünübergang mit einzelnen gegen das Rosa sich abgrenzenden, dann vertiefenden bzw. sich ausbreitenden Flecken. Im Gegensatz zur schwarzgrünen Modifikation konnte

an der orangen wie auch an der ursprünglichen rosa Form selbst mit der Lupe keine Kristallisation festgestellt werden; diese beiden Formen erschienen stets amorph-körnig oder amorph-flockig.

Es wurden nur Übergänge des Rosa in Schwarzgrün oder Orange und des Orangen in Schwarzgrün beobachtet, nie das umgekehrte. Somit ist das Schwarzgrüne die beständigste Modifikation.

Ausführung der Reaktionen und Durchführung der Beobachtungen

Um die Übergangserscheinungen, besonders den scharf ausgeprägten Grünübergang, unbeeinflusst durch Nebenreaktionen verfolgen zu können, mußte vor allen Dingen an den Vorgängen die Mitbeteiligung des Luftsauerstoffes, welcher in der NH_4SH -Lösung unter anderem zur Bildung von freiem NH_3 führt, dauernd ausgeschaltet werden; solches konnte nur durch Einschließen der Reaktionsgemische (abgekürzt Rgm.-e) in zugeschmolzene Glasröhren erreicht werden, denn Glasschliffverschlüsse hielten auf die Dauer nie dicht, was sich an der allmählich zunehmenden Gelbfärbung der ursprünglich farblosen NH_4SH -Lösung nur zu deutlich gezeigt hatte.

Die Darstellung des rosa Sulfides durch Fällung von Manganosalzlösungen mit NH_4SH -Lösungen wurde daher immer in einem passenden Probierglas vorgenommen, und die ausgefallene Verbindung samt der Mutterlauge und einer stickstoff- statt lufthaltender Gasphase gleich darauf durch Zuschmelzen der Röhre von der Umgebung isoliert. Die verwendeten Probiergläser von 18 bis 20 mm Durchmesser trugen am oberen Teil eine Einschnürung, unterhalb welcher sie etwa 28–30 cm³ faßten und durch welche ein bis auf den Boden des Probierglases reichendes feines Trichterröhrchen bequem hindurchging. Durch dieses Trichterröhrchen wurden die abgemessenen Mengen der zur Reaktion erforderlichen Lösungen sowie gegebenen Falles auch ausgekochtes und auf Zimmertemperatur abgekühltes Wasser in bestimmter Reihenfolge eingegossen. Die Volumina der Lösungen waren immer so bemessen, daß das Gesamtvolumen der ins Probierglas hineingebrachten Flüssigkeiten stets 25 cm³ betrug. Hierauf wurde, nach Entfernen des Trichterröhrchens, mit Hilfe eines anderen passenden Röhrchens die Luft über der Flüssigkeit im Probierglas mit Stickstoff rasch ausgeblasen und das Probierglas an der Einschnürung zugeschmolzen. Nach Abkühlung der Zuschmelzstelle, was eine bis höchstens 2 Minuten dauerte, wurde der Inhalt der Röhre mit der Hand durchgeschüttelt und das Probierglas hierauf in senkrechter Stellung bei Zimmertemperatur (15–22°) und in zerstreutem Tageslicht ruhig zur nun folgenden Beobachtung stehen gelassen.

Die oben geschilderte Beschaffenheit der Erscheinungen beim Grün- und Orangeübergang des rosa Sulfides bot nun, wenn der Fortschritt der Verfärbungen als Maß der Übergangsgeschwindigkeit dienen sollte, einer eigentlichen Messung dieses Fortschreitens naturgemäß sehr große Schwierigkeiten. Andererseits hatten aber die Vorversuche gezeigt, daß geringe chemische Unterschiede, bedingt z. B.

durch kleine Mengen von bestimmten Zusätzen, große, ja sehr große Zeitunterschiede im Eintritt der nahe gleichen Verfärbung am Sulfidniederschlag zur Folge hatten; es genügte daher ein bloßer Vergleich der so sehr verschiedenen Verfärbungsgeschwindigkeiten, um Aufschlüsse über stattgehabte chemische Vorgänge zu erhalten. Demzufolge wurde bei der Anfertigung der verschieden gearteten Rgm-e immer so verfahren, daß in jeder Reihe von Rgm-en, welche eine bestimmte Änderung der Bedingungen enthielt, stets ein zu derselben Zeit und unter sonst den gleichen Bedingungen hergestelltes Rgm ohne die fragliche Änderung zum Vergleich vorhanden war.

Im übrigen dienten die gesammelten Beobachtungen an den Niederschlägen aus diesen zu verschiedenen Zeiten und unabhängig voneinander hergestellten Ausgangs-Rgm-en auch noch zur Prüfung des Grades der Reproduzierbarkeit der Übergangsreaktionen.

Die Verfärbungsbeobachtungen an den Niederschlägen wurden, entsprechend der gewöhnlich abnehmenden Änderungsgeschwindigkeit der Verfärbungen, nach einem etwa Fünfminutentempo im Lauf der ersten Stunde oder halben Stunde, in Zeitabständen von etwa einer oder mehr Stunden, sodann im Verlauf von etwa einem halben bis einem Monat täglich oder alle 2—3 Tage beobachtet; noch später wurden diese Zeitabstände auf eine oder mehr Wochen, desgleichen Monate ausgedehnt; zuletzt betrugen dieselben $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Jahre; im ganzen erstreckten sich diese Beobachtungen auf eine Zeitspanne von etwa $6\frac{1}{2}$ Jahren. Die Zeit wurde immer vom Zeitpunkt des Zuschmelzens der gefüllten Röhre gerechnet. Schließlich wurde auch die Farbe der Mutterlauge beachtet sowie die Volumenabnahme der Niederschläge geschätzt.

Um die Feststellung der verschiedenen Verfärbungen an den rosa Niederschlägen möglichst objektiv und unbeeinflußt durch etwaige Erwartungen zu gestalten, wurden die Beobachtungen an den einzelnen Niederschlägen¹⁾ durcheinander, ohne Berücksichtigung dessen, aus welchen Rgm-en sie stammten, gemacht, und die so gewonnenen Aufzeichnungen erst nachher nach der Zusammengehörigkeit der Rgm-e geordnet.

Die Konzentrationen und Volumina der Sulfat- und Chloridlösungen des Mangans wurden immer so bemessen, daß die 25 cm³ des Rgm-es in bezug auf Mn rund 0,1 n. wurden (mit Schwankungen zwischen 0,091 und 0,099 n.).

Die Berührung der Mutterlauge mit dem Niederschlag in den zugeschmolzenen Röhren konnte in Anbetracht der geringen Menge des Niederschlages in allen seinen Teilen so gut wie unbehindert angesehen werden; betrug doch die Höhe der Niederschläge nach ihrem Absitzen nur im Anfang, als sie von der Mutterlauge noch stark durchtränkt waren, etwa 20—10 mm über der Mitte des ausgewölbten Probiervlasbodens und sank alsbald durch Verdichtung auf 7—5 mm, dann auf einige wenige Millimeter; der Durchmesser der Niederschlagsoberfläche betrug entsprechend 17—10 mm.

¹⁾ Es waren im ganzen 278 Röhren mit Rgm-en hergestellt worden. In dieser Abhandlung kommt nur etwas über $\frac{1}{4}$ derselben, soweit sie sich auf die in Betracht kommenden Einflüsse beziehen, zur Besprechung.

Ergebnisse

Die Durchführung einer tabellarischen Anordnung der zahlreichen Beobachtungen ließ nun die nachfolgenden Regelmäßigkeiten und Beziehungen hervortreten.

1. Fällung mit einer NH_4SH -Lösung

25 Niederschläge von rosa Manganosulfid, welche zu verschiedenen Zeiten im Laufe vom 19. Juni bis 1. September 1923 erhalten worden waren, indem Manganosalzlösungen (20 Sulfat- und 5 Chloridlösungen) mit einer NH_3 -freien¹⁾ NH_4SH -Lösung in der Weise versetzt wurden, daß im Rgm auf 1 Atom Mangan 3,9—5,0 Molekeln NH_4SH kamen, zeigten alle im Laufe von 5—13 Tagen (gekürzte Bezeichnung für 24 Stunden) den Beginn eines Grünüberganges. Vorwiegend (15 mal) trat derselbe am 5. oder 6. Tage, je 2 mal am 7., 8. und 9. Tage und je 1 mal am 10.—13. Tage ein; somit im arithmetischen Mittel, bei doppeltem Gewicht von 5 und 6, am 6. Tage. Diese mittlere Zeitspanne von 6 Tagen für das erste Sichtbarwerden des Grünüberganges soll weiterhin kurz als „mittlere Beginnzeit“ bezeichnet werden.

Diese anfängliche grüngraue, in der Regel scharf abgegrenzte Verfärbung vertiefte sich in der Folgezeit allmählich bis Schwarzgrün, verbreitete sich aber nur so langsam, daß auch nach $6\frac{1}{2}$ Jahren (oder rund 2400 Tagen) das Schwarzgrüne in untergeordneter, stets weniger als die Hälfte des Niederschlages betragenden Menge, gewöhnlich andauernd scharf abgegrenzt, neben dem nichtschwarzen Anteil bestand. Der allgemeine Eindruck ging dahin, daß der relativ rasche Anfang des Grünüberganges von einer stark verzögerten Reaktion des gleichen Überganges abgelöst wurde.

Der Übergang des noch rosa verbliebenen Teiles der einzelnen Niederschläge in Orange wurde ohne irgend erkennbare Regelmäßigkeit schon im Verlauf von 1 bis etwa 6 Monaten vollständig, so daß die viel langsamere Ausbreitung des Schwarzgrünen nunmehr auf Kosten des inzwischen gebildeten Orangen erfolgte.

Unter den 23 Niederschlägen, an denen die Beobachtungen die ganze Zeit von $6\frac{1}{2}$ Jahren hindurch fortgesetzt werden konnten²⁾,

¹⁾ Als NH_3 -frei sollen hier wie auch weiterhin solche NH_4SH -Lösungen und auch ganze Rgm-e kurz bezeichnet werden, in welche durch die Art der Herstellung kein NH_3 bzw. NH_4OH hineingebracht worden war.

²⁾ Zwei von den 25 Röhren konnten wegen eines Unfalles sowie anderweitiger Verwendung nur $\frac{2}{3}$ und 7 Monate lang beobachtet werden.

gab es vier solche, deren Verhalten aus einstweilen nicht ersichtlichen Gründen insofern abweichend war, als an ihnen das Schwarzgrüne nach 5 und $6\frac{1}{2}$ Jahren bei weitem vorherrschte; an dreien von diesen vier war das, wenn auch weniger stark, schon nach 2 Jahren der Fall.

2. Einfluß eines Überschusses an NH_4SH

Die Wirkung eines NH_4SH -Überschusses, welche in der vorhergehenden Versuchsreihe bei den dort relativ geringen Änderungen der NH_4SH -Mengen nicht in Erscheinung getreten war, zeigte sich in einer eigenen Versuchsreihe an Niederschlägen aus 7 NH_3 -freien Rgm-en¹⁾ bei einem Wechsel von 2—14 Molekeln NH_4SH auf 1 Atom Mn im Rgm an den Ergebnissen, daß 1. die Menge des zugesetzten NH_4SH keinen Einfluß auf die mittlere Beginnzeit des Grünüberganges, wohl aber einen solchen auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit desselben in der Weise ausübte, daß nach 2 Jahren an den beiden Niederschlägen aus den Rgm-en mit rund 4 Molekeln NH_4SH das Schwarzgrüne in maximaler Menge bestand; doch war der ganze Einfluß nicht hinreichend groß, um bei der geübten Beobachtungsart nach 5 und $6\frac{1}{2}$ Jahren noch unverwischt erkennbar zu bleiben; daß 2. das Auftreten von Orange im restlichen Rosa der Niederschläge durch steigende Mengen des NH_4SH verzögert wurde, so daß an dem Niederschlage aus einem Rgm mit 13,6 Molekeln NH_4SH auf 1 Atom Mn auch nach $6\frac{1}{2}$ Jahren kein Orange mehr gebildet worden war; der Niederschlag zeigte neben Schwarzgrün nur die ursprüngliche rosa Modifikation.

3. Einfluß eines NH_3 -Zusatzes

a) Vor der Fällung mit NH_4SH

Der vergleichenden Beobachtung dieses Einflusses dienten 27 Rgm-e. Dieselben bestanden aus 15 NH_3 -haltigen und (wegen stattgehabten Verlustes) 12 NH_3 -freien Rgm-en. Bei der Bereitung der NH_3 -haltigen Rgm-e wurde die Mangansalzlösung zuerst mit der NH_3 -Lösung und darauf erst mit der NH_4SH -Lösung versetzt. Die Rgm-e enthielten in 6 Fällen MnCl_2 , sonst MnSO_4 . Auf 1 Atom Mn im Rgm. kamen, statt der äquivalenten Menge, im Mittel 4,5 Molekeln NH_4SH (mit Schwankungen zwischen 3,9 und 4,9 Molekeln) und an NH_3 immer 0,3 Molekeln.

¹⁾ 4 Rgm-e mit MnCl_2 und 3 mit MnSO_4 .

Die Beobachtungsergebnisse waren die folgenden:

Der Beginn des immer wieder stellenweise und als erste Erscheinung erfolgenden Grünüberganges trat an den rosa Niederschlägen aus den 15 NH_3 -haltigen Rgm-en ausnahmslos am 2. Tage ein, d. h. schon in $\frac{1}{3}$ der mittleren Beginnzeit.

Eine solche regelmäßige Abkürzung der Eintrittszeit der Orange-färbung am restlichen rosa Niederschlage gab es nicht. Soweit der erste Beginn einer Orangefärbung der Beobachtung nicht entging, trat er an den Niederschlägen sowohl aus NH_3 -haltigen wie auch NH_3 -freien Rgm-en mehrfach gleichzeitig auf, frühestens am 25. und spätestens am 193. Tage, also immer viel später als der Beginn des Grünüberganges.

Die weitere Entwicklung der Übergänge gestaltete sich so, daß, während der Orangeübergang an dem restlichen Rosa der Niederschläge aus beiden Arten der Rgm-e wieder in etwa 1—6 Monaten vollständig wurde, der Grünübergang auch nach $6\frac{1}{2}$ Jahren an 23 Niederschlägen keinen sicher feststellbaren Unterschied aufwies, ob nun die Niederschläge aus NH_3 -freien oder NH_3 -haltigen Rgm-en stammten. Der Fortschritt des Grünüberganges war nach dieser Zeit allgemein nur gering, das Orange herrschte vor. Nur die vier übrigen, sämtlich aus NH_3 -haltigen Rgm-en gefallenen Niederschläge wichen ohne ersichtlichen Grund einigermaßen davon ab, indem sie nach 5 und $6\frac{1}{2}$ Jahren vorwiegend aus Schwarzgrün bestanden.

Von diesen 4 Ausnahmen abgesehen, hatte somit der kleine NH_3 -Zusatz von 0,3 Molekeln nur die Beginnreaktion des Grünüberganges beschleunigt, und diese in starkem Maße; die Geschwindigkeit der Fortpflanzung des Grünüberganges war dagegen nicht nachweisbar geändert worden.

b) Nach der Fällung mit NH_4SH

Zur Prüfung der Frage, ob ein NH_3 -Zusatz auch nach erfolgter Fällung mit NH_4SH noch wirksam ist, wurde eine MnSO_4 -Lösung unter sonst unveränderten Bedingungen das eine Mal allein mit 4,1 Molekeln NH_4SH im Rgm gefällt, darauf in einem ersten Parallelversuch eine ebensolche Fällung nach vorhergehendem Zusatz von 0,3 Molekeln NH_3 ausgeführt und in einem zweiten Parallelversuch der nämliche NH_3 -Zusatz sofort nach der Fällung mit den 4,1 Molekeln NH_4SH gemacht. Die Zahlenangaben beziehen sich wieder alle auf 1 Atom Mangan in 25 cm^3 des in bezug auf Mangan 0,1 n. Rgm-es.

Das Ergebnis war, daß ein solcher nachträglicher NH_3 -Zusatz auf die Beginnzeit des Grünüberganges ohne Einfluß blieb, denn der Beginn trat hier gleichzeitig mit demjenigen am rosa Niederschlage aus dem NH_3 -freien Rgm am 11. Tage ein, im Unterschied vom ersten Parallelversuch, wo wegen des vorausgegangenen NH_3 -Zusatzes der Beginn des Grünüberganges sich am 2. Tage zeigte.

Für die Entscheidung der weiteren Frage, ob ein solcher nachträglicher NH_3 -Zusatz auch auf die Ausbreitung des Schwarzgrünen beschleunigend wirke, war dieser einzige Versuch unzureichend, und das um so mehr, als der gleichzeitige Parallelversuch mit vorausgegangenen NH_3 -Zusatz zu den in bezug auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schwarzgrünen ohne Erklärung gebliebenen, unter a) erwähnten Ausnahmen gehörte.

4. Einfluß eines wachsenden NH_3 -Zusatzes vor der Fällung mit NH_4SH

Zur Prüfung dieses Einflusses dienten 16 besondere Rgm-e, welche auf je 1 Atom Mangan ansteigend von 0,03—11,0 Molekeln NH_3 als ersten Zusatz enthielten und mit im Mittel 4,7 Molekeln NH_4SH (schwankend zwischen 4,2 und 4,9 Molekeln) gefällt worden waren, im Vergleich mit 4 NH_3 -freien Mangansalzlösungen, für deren Fällung dieselben NH_4SH -Mengen zur Verwendung gekommen waren. Die Tab. 1 zeigt, in welcher Weise das erste Auftreten von Grau-grün und die spätere Verfärbung der rosa Niederschläge erfolgte.

Während der Beginn des Grünüberganges an den Niederschlägen aus den Rgm-en mit 0,03 und 0,3 Molekeln NH_3 -Zusatz nach $\frac{1}{3}$ der mittleren Beginnzeit von 6 Tagen erfolgte, zeigte er sich an dem Niederschlage aus dem Rgm mit 0,6 Molekeln NH_3 nach $\frac{1}{6}$ und an demjenigen aus dem Rgm mit 0,9 Molekeln NH_3 nach rund $\frac{1}{70}$ derselben. Damit war nun aber bei rund 1 Molekel NH_3 ein Minimum der Beginnzeit erreicht, denn eine weitere Vergrößerung des NH_3 -Zusatzes auf 1,1, dann 1,2 usw. bis 11 Molekeln bewirkte ein Anwachsen der Beginnzeiten auf $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ und den vollen Betrag der mittleren Beginnzeit.

Wie an der Beginngeschwindigkeit des Grünüberganges, so prägte sich scharf der beschleunigende Einfluß von steigenden NH_3 -Zusätzen bis zu einem Maximum bei etwa 0,9 Molekeln NH_3 auch an der Ablaufgeschwindigkeit des Grünüberganges aus, und zwar in der Weise, daß der rosa Niederschlag aus dem Rgm mit 0,6 Molekeln NH_3 am 43. Tage und derjenige mit 0,9 Molekeln NH_3

Tabelle 1

Nr.	Auf 1 Atom Mn im Rgm. zugesetzte Molekeln NH_3	Beginnzeit des Grünüberganges, d. h. an welchem Tage (<i>d</i>) oder zu welcher Stunde (<i>h</i>) trat Graugrün im rosa Niederschlage auf ¹⁾	Das Mn war im zugehörigen Rgm als $\text{MnCl}_2(\text{Cl})$ oder als $\text{MnSO}_4(\text{S})$ enthalten	Verfärbungen der Niederschläge nach Ablauf von $6\frac{1}{2}$ Jahren	Bemerkungen über die Färbungen der Niederschläge in der Zwischenzeit
1	0,00	5. d; 5. d; 7. d; 11. d	Cl, Cl, S, S	Orange mit wenigem Graugrün oder Schwarzgrün	Das Orange trat nach 2 bis 3 Monaten auf.
2	0,03	2. d	Cl	} Orange mit geringen Mengen an Schwarzgrün	Die Orangebeginnzeit schwankte zwischen etwa $1\frac{1}{2}$ und $5\frac{2}{3}$ Monaten.
3	0,1	2. d	Cl		
4	0,3	2. d; 2. d; 2. d; 2. d	Cl, Cl, S, S		
5	0,6	1. d	S	Vollständig dunkelgrün mit sehr wenig Schwarzgrün	Schon nach 43 Tagen war dieser Grünübergang vollständig.
6	0,9	2. h	S	Vollständig dunkelgrün	Am 10. Tage war der Grünübergang fast vollständig; nach 20 Tagen aber vollständig; dazwischen war zufälligerweise keine Beobachtung gefallen.
7	1,1	2. d; 1. d	S, Cl	Orange mit wenigem Schwarzgrün	Orangebeginn nach $2\frac{5}{6}$ Monaten, dann 27 Tagen.
8	1,2	3. d	S	Orange mit wenigem Schwarzgrün	Orangebeginn nach $1\frac{1}{2}$ Monaten.
9	2,2	6. d	Cl	Orange + wenig Rosa + Spuren Grau	Orangebeginn nach $5\frac{2}{3}$ Monaten.
10	3,3	6. d	Cl	Rosa + wenig Orange + wenig Schwarzgrün	} Nach 2 und 5 Jahren war nur Rosa mit sehr wenigem Grau zu beobachten.
11	4,4	6. d	Cl	Rosa + sehr wenig Orange + sehr wenig Grau	
12	5,5	7. d	S	} Rosa mit Spuren von Schwarzgrün	} Nach 2 und 5 Jahren ebenso wie nach $6\frac{1}{2}$ Jahren.
13	11,0	7. d	S		

¹⁾ Die Zeit ist immer vom Zeitpunkt des Zuschmelzens der gefüllten Röhren gerechnet worden.

schon zwischen dem 10. und 20. Tage vollständig grün geworden waren, während alle übrigen rosa Niederschläge aus Rgm-en mit mehr als auch mit weniger NH_3 selbst nach 2400 Tagen nur wenig, ja bei 4—5 und 11 Molekeln NH_3 im Rgm. bloß Spuren der schwarzgrünen Modifikation aufwiesen.

Aus der Tabelle 1 geht zugleich noch ein anderer Einfluß des NH_3 hervor, und zwar ein verzögernder Einfluß auf den Übergang in Orange. Die rosa Niederschläge aus den Rgm-en ohne NH_3 und aus solchen mit 0,03, 0,1 sowie 0,3 Molekeln NH_3 zeigten nämlich schon nach 2 Jahren einen ohne erkennbare Regelmäßigkeit eingetretenen vollständigen Übergang des vorhandenen Rosa in Orange, und letzteres bestand darauf vorherrschend neben wenigem stellenweisen Schwarzgrün auch nach $6\frac{1}{2}$ Jahren. Der rasche und völlige Übergang in Grün bei 0,6 und 0,9 Molekeln NH_3 ließ ein Auftreten von Orange überhaupt nicht zur Beobachtung kommen. Bei 1,1 und 1,2 Molekeln NH_3 , als der Grünübergang zurücktrat, bestand nach $6\frac{1}{2}$ Jahren neben wenigem Schwarzgrün wiederum nur Orange. Bei 2,2, 3,3 und 4,4 Molekeln NH_3 war nun aber nach $6\frac{1}{2}$ Jahren ein kleiner und mit der NH_3 -Menge anwachsender Teil der Niederschläge rosa geblieben und die Menge des Orangen nahm immer mehr ab, bis bei 5,5 und 11 Molekeln NH_3 auch nach $6\frac{1}{2}$ Jahren überhaupt kein Orange mehr gebildet worden war und der Niederschlag aus Rosa mit Spuren von Schwarzgrün bestand.

Während beim langsamen Übergang in die schwarzgrüne Modifikation sich in den schwarzen und anfangs pulverigen oder flockigen Anteilen des Niederschlages allmählich makroskopische schwarzgrüne glänzende Kristalle ausbildeten, erhielt der Niederschlag beim raschen Übergang (wie in Nr. 5 und 6 der Tabelle 1) eine mehr oder weniger dunkle olivgrüne Färbung, war körnig und behielt diese Beschaffenheit dauernd; makroskopisch waren in diesem Fall keine Kristalle sichtbar.

Irgendeine Abhängigkeit davon, ob zu den Rgm-en MnCl_2 oder MnSO_4 Verwendung gefunden hatten, war sowohl hier, wie auch in allen vorhergehenden Versuchsreihen für die angewandte Konzentration der Rgm-e nicht erkennbar.

5. Fällung mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung

Bei der Bereitung der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung wurde ein Überschuß an NH_3 in der Weise vermieden, daß die zugehörige, wie früher angegeben bereitete NH_4SH -Lösung mit einer um ein ganz geringes unzureichenden Menge an

NH_3 -Lösung versetzt wurde. Beide Lösungen kamen stets frisch bereitet zur Verwendung.

Es wurde nur eine MnSO_4 -Lösung verwandt und die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung zur Mangansalzlösung gegossen.

Zur Beobachtung kamen 4 Niederschläge von rosa Mangano-sulfid, welche in der schon angegebenen Weise aus 4 NH_3 -freien, in Probierröhren eingeschmolzenen Rgm-en mit je 2,5, 2,5, 2,0 und 2,2 Molekeln $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ auf 1 Atom Mangan im Rgm gefällt worden waren. Die Übergänge an diesen Niederschlägen erfolgten alle viel langsamer als an den mit NH_4SH erhaltenen. An zweien von ihnen (gefällt mit 2,5 und 2,2 Molekeln $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) entstand die erste Graufärbung erst am 100. und 95. Tage, an den beiden anderen war der Beginn eines Grünüberganges auch nach $11\frac{1}{2}$ Monaten noch nicht eingetreten. Nach 2 Jahren wiesen alle 4 rosa Niederschläge Spuren von Graugrün auf und nur der eine (gefällt mit 2,0 Molekeln $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) zeigte außerdem noch ein wenig Orange. Nach $6\frac{1}{2}$ Jahren war ein Fortschritt in der Graugrün-Verfärbung kaum feststellbar. Daneben bestand nun aber bei allen eine geringe orange Verfärbung, welche an zwei Niederschlägen auch schon nach 5 Jahren erkennbar gewesen war.

6. Einfluß eines wachsenden NH_3 -Zusatzes vor der Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht der an 8 hierhergehörigen rosa Niederschlägen gemachten Beobachtungen und zeigt, daß, wenn zur Manganosalzlösung vor der Fällung mit NH_3 -freiem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ kleinere NH_3 -Zusätze von 0,3—1,6 Molekeln auf 1 Atom Mangan gemacht wurden, sich die in den Fällen NH_3 -freier Rgm-e beobachtete, mindestens einige 90 Tage betragende Beginnzeit des Grünüberganges meist nicht änderte, daß aber durch größere NH_3 -Zusätze von 3,2 und 11,6 Molekeln eine Verlängerung dieser Beginnzeit auf etwa 2—5 Jahre eintrat.

Eine Fortpflanzung des Grünüberganges nach einmal eingetretenem Beginn konnte auch nach $6\frac{1}{2}$ Jahren nirgends festgestellt werden.

Von dem unsicher erkennbaren Beginn des Orangeüberganges läßt sich aus der Tabelle allgemein nur so viel entnehmen, daß er durch steigende, vor der Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gemachte NH_3 -Zusätze verzögert wurde.

Tabelle 2

Im Rgm nur MnSO_4 . — Reihenfolge der Reagentien: $\text{MnSO}_4 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$. — d = Tage (d. h. 24 Stunden); m = Monate; r = rosa; or = orange; ga = grau bzw. grüngrau; die Einklammerung dieser Bezeichnungen bedeutet Spuren der Modifikation; die Bezeichnung der quantitativ vorherrschenden Modifikation ist stets vorangestellt

Nr.	Im Rgm waren auf 1 Atom Mn enthalten		Beginnzeit des		Zustand der Niederschläge nach Ablauf von			
	Molekeln NH_3	Molekeln $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Grün-über-ganges	Orange-über-ganges	1 Jahr	2 Jahren	5 Jahren	6 $\frac{1}{2}$ Jahren
1 ¹⁾	0,0	2,3	95 d (Min.)			$r + (ga)$	$r + (or) + (ga)$	
2	0,3	2,0	98 d		$r + (ga)$	$r + (ga)$	$r + (ga)$	$r + (or) + (ga)$
3	0,6	2,5	11,5 m			$r + (ga)$		$r + (or) + (ga)$
4	0,9	2,5	99 d	4 $\frac{1}{3}$ m		$r + (or) + (ga)$		
5	1,2	2,5	99 d		$r + (or)$	$r + (ga)$	$r + (or) + (ga)$	
6	1,6	2,1		4 $\frac{1}{5}$ m			$r + (or) + (ga)$	
7	1,6	2,1	92 d			$r + (ga)$		$r + (or) + (ga)$
8	3,2	2,2			r	$r + (ga)$		$r + (or) + (ga)$
9	11,6	2,1			r	r		$r + (ga)$

Verdichtung der Niederschläge

Um über die schon erwähnte Verdichtung der Manganosulfidniederschläge bei ihrem Grün- oder Orangeübergang eine bestimmtere Vorstellung zu gewinnen, wurden im Hinblick darauf, daß in allen in Betracht kommenden Röhren mit Rgm-en auf dem Boden immer dieselbe Menge Manganosulfid lag, die Volumina der zum Teil schon besprochenen und noch einer Anzahl anderer später zu erwähnenden rein rosa verbliebenen Niederschläge mit denjenigen solcher Niederschläge, die vollständig schwarzgrün oder orange geworden waren oder auch diese Übergänge nur teilweise zeigten, nach 6 $\frac{1}{2}$ Jahren unmittelbar verglichen. Das allgemeine Ergebnis war, daß das Volumen der rein rosa Niederschläge und auch solcher, die nur Spuren an Schwarzgrün im Rosa zeigten, stets etwa 10mal größer war als dasjenige der vollständig schwarzgrünen oder vollständig orangen Niederschläge. War der Übergang nur zum Teil erfolgt, so daß neben Schwarzgrün oder Orange noch Rosa bestand, so war das Volumen um so größer, je mehr rosa verblieben war. Das Volumen der olivgrünen Niederschläge (bei raschem Grünübergang) hielt sich etwa in der Mitte zwischen demjenigen der vollständig schwarzgrün und kristallin gewordenen und demjenigen der vollständig rosa gebliebenen Niederschläge.

¹⁾ In dieser Zeile finden sich mittlere Angaben der Beobachtungen an Rgm-en ohne NH_3 -Zusatz.

Besprechung und Deutung der Ergebnisse

Über die Zusammensetzung der beiden Formen des Mangano-sulfides, um deren gegenseitige Beziehung es sich hier handelt, ist kurz folgendes bekannt. Das schwarzgrüne kristalline Sulfid¹⁾ besteht aus äquivalenten Mengen von Mn und S und kann je nach den Fällungsbedingungen sowohl wasserfrei als auch wasserhaltig erhalten werden; dasselbe läßt sich daher allgemein durch die Formel $\text{MnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ darstellen, wobei der Wassergehalt zwischen 0 und 17% (entsprechend $\text{MnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$) schwanken kann. Nach längerem Verweilen unter der Mutterlauge wird es gewöhnlich wasserfrei.

Das andere, amorphe rosa Sulfid, wie es aus den Manganosalzlösungen immer zuerst herausfällt, hält nach dem Zeugnis derselben Forscher sowie auch VILLIERS²⁾ viel Wasser, 23—56%³⁾, zum Teil als Konstitutionswasser⁴⁾, bindet in seiner Molekel mehr Schwefel als der Formel MnS , aber weniger als der Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{SH})_2$ entspricht⁵⁾ und erscheint daher aus beiden Verbindungen sowie Hydroxyl komplexchemisch in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt, eine nach LINDER und PICTON häufige Erscheinung bei den sogenannten Schwermetallsulfiden, deren reine Hydrosulfide gewöhnlich unbeständig sind.⁶⁾

Die Erscheinung nun, daß ein aus einem NH_3 -freien Rgm gefallenes rosa Manganosulfid beim Verweilen in Berührung mit der Mutterlauge mitunter in die schwarzgrüne Modifikation übergeht, wird im Schrifttum wiederholt erwähnt⁷⁾, und VILLIERS stellt das gelegentliche Vorkommen eines solchen Ergrünens ausdrücklich fest.⁸⁾ MICKWITZ und ich haben diese Erscheinung in der schon er-

¹⁾ Außer W. M. FISCHER, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **46** (1914), chem. Teil, S. 1504—1510, auch 1489 und 1494, der diese Form zuletzt am eingehendsten wiederholt dargestellt und analysiert hat, sind noch zu nennen: R. FRESSENIUS, Journ. prakt. Chem. **82** (1861), 267; A. CLASSEN, Z. analyt. Chem. **16** (1877), 319; PH. DE CLERMONT u. H. GUIOT, Ann. chim. phys. [5] **12** (1877), 111; H. ANTONY u. P. DONNINI, J. B. 1893, S. 536.

²⁾ A. VILLIERS, Compt. rend. **159** (1914), 67.

³⁾ W. M. FISCHER, l. c., S. 1511.

⁴⁾ E. JORDIS u. E. SCHWEIZER, Z. angew. Chem. **23** (1910), 577.

⁵⁾ E. JORDIS u. E. SCHWEIZER, l. c.; W. M. FISCHER, l. c., S. 1511—1513; A. MICKWITZ u. G. LANDESEN, l. c.

⁶⁾ S. E. LINDER u. H. PICTON, Journ. chem. Soc. **61** (1892), 114—136; F. FEIGL, Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 251 u. 269; O. RUFF u. H. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 81.

⁷⁾ Vgl. darüber A. MICKWITZ u. G. LANDESEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 103.

⁸⁾ A. VILLIERS, Compt. rend. **159** (1904), 67—69.

wähnten Untersuchung nicht bestätigen können.¹⁾ In allen angezogenen Fällen handelte es sich aber immer um das Statthaben oder Ausbleiben eines in angemessener Zeit praktisch mehr oder weniger vollständigen Grünüberganges. Einzelheiten der Erscheinung, welche in der gegenwärtigen Untersuchung zutage getreten sind, wurden dort begreiflicherweise leicht übersehen.

Der oben festgestellte gewaltige Unterschied zwischen der Beginn- und Fortpflanzungszeit des Grünüberganges legt den Gedanken nahe, daß es sich hier um zwei verschiedene Reaktionswege handeln dürfte. Diese Ansicht wird gestützt durch die beiden weiteren experimentellen Ergebnisse, daß nämlich NH_3 als auch NH_4SH die Geschwindigkeiten der Beginn- und der Fortpflanzungsreaktion des Grünüberganges durchaus verschieden beeinflussen.

Was nun die Beginnreaktion anlangt, so haben die Versuche mit einem NH_3 -Zusatz von 0,3 Molekeln (vgl. unter 3.) sowie die in der Tabelle 1 zusammengefaßten Versuche mit steigenden NH_3 -Zusätzen gezeigt, daß dieselbe durch kleine Mengen NH_3 in einem mit der NH_3 -Menge zunehmenden Maße und unter offenbarem Verbrauch des zugesetzten NH_3 beschleunigt wird, ohne daß zugleich auch die Geschwindigkeit der Fortpflanzung merklich vergrößert würde. Ebenso wie bei den Versuchen ohne NH_3 -Zusatz, hat man auch hier nach einem raschen Beginn der Verfärbung so gut wie einen Stillstand derselben zu beobachten. Ich nehme daher an, daß die rasch verlaufende, aber nur auf einen sehr geringen Betrag des rosa Sulfides sich erstreckende Beginnreaktion an den Niederschlägen aus den sogenannten NH_3 -freien Rgm-en denn doch dem Vorhandensein kleiner Mengen NH_3 in diesen Rgm-en ihre Geschwindigkeit verdankt. Als Quelle für die kleinen NH_3 -Mengen ist, wenn man die sehr geringfügige Hydrolyse des NH_4SH außer acht läßt²⁾, an die rasche Oxydation der NH_4SH -Lösungen bei Berührung mit Luft zu denken. Einer solchen Berührung waren die NH_4SH -Lösungen mit wechselnder, wenn auch meist kurzer Dauer beim Pipettieren derselben in die Röhren, an den Glaswänden der Röhren und Pipetten, wie auch durch den Luftgehalt der Mangansalzlösungen immer ausgesetzt gewesen.

Nach BLOXAM³⁾ oxydiert sich eine NH_4SH -Lösung an der Luft

¹⁾ l. c., S. 107.

²⁾ Vgl. dazu GMELIN-KRAUTS Handb. I, 1 (1907), 855 und 414.

³⁾ W. P. BLOXAM, Journ. chem. Soc. 67 (1895), 277. Auch GMELIN-KRAUTS Handb. I, 1 (1907), 628.

zunächst unter Bildung von NH_3 und Polysulfiden, und die letzteren färben die Lösung gelb.¹⁾ Diese Oxydation erfolgt, wie ich das mehrfach an dem Auftreten dieser empfindlichen Gelbfärbung sehen konnte, rasch; so zeigten etwa 3 cm^3 einer 2 n. farblosen NH_4SH -Lösung nach 4—5 Minuten an der Luft schon deutlich den gelben Stich.

Nun war die klare über den Niederschlägen in den zugeschmolzenen Röhren mit den „ NH_3 -freien“ Rgm-en stehende Mutterlauge überall mit nur 2 Ausnahmen, welche farblose Mutterlauge zeigten, hellgelb. Die beiden Ausnahmen betrafen zwei Rgm-e, in denen die Menge an NH_4SH dem Mangangehalt äquivalent war, während sonst die Rgm-e das NH_4SH stets im Überschuß enthielten. Das durch Oxydation entstandene Polysulfid konnte offenbar gelbfärbend überall in den Lösungen bestehen bleiben bis auf die beiden Ausnahmefälle, in denen aus Mangel an NH_4SH der gesamte Schwefel, auch der des gebildeten Polysulfides zur Fällung des Mangans verbraucht worden war.

Somit waren die als NH_3 -frei bezeichneten Rgm-e tatsächlich doch in mehr oder weniger geringem, je nach der Dauer der Manipulationen bis zum Zuschmelzen der Röhren, etwas wechselnden Beträge bei ihrer Bereitung NH_3 -haltig geworden, und auf diesen Umstand dürfte die rasche und, da unter Aufbrauch des vorhandenen wenigen NH_3 erfolgend, nur geringfügige Beginnreaktion des Grünüberganges zurückzuführen sein.

Der Vorgang ist dann auf Grund des Ergebnisses der Tabelle 1, daß bei Zusatz von rund einer Molekel NH_3 auf 1 Atom Mangan im Rgm die Geschwindigkeit des Grünüberganges ein Maximum hat, wie folgt zu denken:



darauf



endlich



Hierin²⁾ hätten wir eine zum grünen Sulfid MnS führende und freiwillig verlaufende Reaktionsfolge, da mit derselben wegen des

¹⁾ Etwa wie: $5\text{NH}_4\text{SH} + 2\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_5 + \text{H}_2\text{O}.$

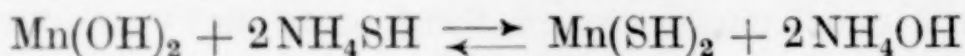
²⁾ Analog auch: $2\text{MnSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \begin{matrix} \text{Mn} < \text{OH} \\ \text{Mn} < \text{SO}_4 \\ \text{Mn} < \text{OH} \end{matrix} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4,$
 $\begin{matrix} \text{Mn} < \text{OH} \\ \text{Mn} < \text{SO}_4 \\ \text{Mn} < \text{OH} \end{matrix} + 2\text{NH}_4\text{SH} \longrightarrow 2\text{Mn} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{matrix} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ usw.}$

exothermen¹⁾ Grünüberganges und auch der gleichzeitigen Wasserbildung eine beträchtliche Abnahme der freien Energie des Rgm-es verbunden wäre.

Der Umstand, daß in den Versuchen der Tabelle 1 das NH_3 vor der Fällung mit NH_4SH in die Manganosalzlösung gebracht worden war, in den besprochenen Rgm-en dagegen das durch teilweise Oxydation des NH_4SH gebildete NH_3 gleichzeitig mit dem NH_4SH in die Manganosalzlösung gelangte, bedingt in verdünnten Lösungen keine Änderung von Belang im Bestehen und Reagieren des NH_3 , da ja, wie thermochemisch sich nachweisen läßt²⁾, in solchen Lösungen das NH_3 vom NH_4SH nicht gebunden wird.

In konzentrierteren Lösungen sind allerdings Unterschiede der Beschleunigung in Abhängigkeit davon zu erwarten, ob das NH_3 vor dem Einbringen des NH_4SH oder gleichzeitig mit dem NH_4SH in die Manganosalzlösung gelangt, indem mit steigender Konzentration allmählich das NH_3 vom NH_4SH zu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ wohl gebunden wird. Das hat sich denn auch in vier von mir besonders angestellten Versuchen mit 7mal konzentrierteren Rgm-en bestätigt. War der Sulfidniederschlag in der Weise erhalten worden, daß die Manganosalzlösung in das fertige Gemenge einer NH_4SH - und NH_3 -Lösung eingebracht wurde, so waren die gegen die Versuche mit NH_3 -freien Rgm-en stark abgekürzten Beginnzeiten des Grünüberganges an denselben doch noch bedeutend länger, als wenn bei der Sulfidbildung der Zusatz der gleichen NH_3 -Menge zur Manganosalzlösung vor der Fällung mit derselben NH_4SH -Lösung gemacht worden war.

Die zweite Hälfte der Tabelle 1 zeigt in der Erscheinung einer wachsenden Verzögerung des Grünüberganges und einer Abnahme der Menge des durch den Zusatz von mehr als einer Molekel NH_3 in Schwarzgrün übergegangenen Anteiles ein Ergebnis, welches im allgemeinen mit dem Umstande zusammenhängt, daß ein solcher anwachsender NH_3 -Zusatz in der umkehrbaren Reaktion



offenbar in zunehmendem Maße zur Bildung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ auf Kosten des $\text{Mn}(\text{SH})_2$ und, durch die Reaktion dieser beiden Bodenkörper miteinander, auch zunehmend zur Entstehung basischer Sulfide statt des schwarzgrünen MnS führen muß. Da nun die basischen Sulfide auch rosa³⁾ gefärbt sind, muß sich äußerlich die in der

¹⁾ Vgl. A. VILLIERS, Compt. rend. 159 (1914), 67.

²⁾ Vgl. z. B. W. OSTWALD, Allg. Chemie II, 1 (1893), 250.

³⁾ Vgl. W. M. FISCHER, l. c., S. 1496—1499.

Tabelle 1 zum Ausdruck gelangende Erscheinung der an den Niederschlägen zunehmenden Vorherrschaft des Rosa über das Grüne und Orange ergeben.

Auch das oben (unter 5. und 6.) festgestellte wesentliche Rosa-bleiben der Sulfide, welche mit einer als $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bezeichneten Lösung gefällt worden waren, läßt sich auf eine analoge Bildung basischer Sulfide, noch besonders verstärkt durch NH_3 -Zusätze, zurückführen, denn eine wäßrige Lösung des sogenannten Ammoniumsulfides besteht nach BLOXAM¹⁾ aus einem Gemenge, welches durch die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{NH}_4\text{SH} \cdot 2\text{NH}_4\text{OH}$ angenähert wiedergegeben werden kann.

Für den anderen, langsamen, von der Beginnreaktion verschiedenen und ohne Beteiligung von NH_3 erfolgenden Vorgang des Grünüberganges am rosa Sulfide läßt sich schon aus der oben geschilderten Beschaffenheit der rosa und grünen Formen entnehmen, daß derselbe stets unter Austritt von SH_2 erfolgen muß. Daß bei der Fällung einer Manganosalzlösung mit einer NH_4SH -Lösung zufolge der Reaktion



eine starke SH_2 -Entwicklung auftritt, lehrt ein jeder Fällungsversuch, daß aber die sich hierin zeigende Zersetzung des anfangs entstehenden Hydrosulfides nicht vollständig verläuft, sondern daß die sich dabei zunächst bildende, wie beobachtet worden war, dichtere orange Verbindung, indem sie nun ihrerseits langsam in Schwarzgrün übergeht, noch weiteren SH_2 abspaltet, davon konnte ich mich an zwei besonderen zu dem Zweck angestellten Versuchen mit Fällungen in zugeschmolzenen Röhren überzeugen. Dieselben waren in der schon beschriebenen Weise angefertigt worden, enthielten beide ein NH_3 -freies Rgm aus Manganosalz- und NH_4SH -Lösungen und waren beide rund 6 und 8 Monate mit anderen dergleichen Röhren zusammen beobachtet worden. Die rosa Niederschläge in denselben hatten die Beginnreaktion des Grünüberganges am 6. und 11. Tage gezeigt und bestanden nun als orange Niederschläge mit sehr geringem bzw. geringem in Schwarzgrün übergegangenen Anteil. Um nun den Grünübergang zu Beobachtungszwecken in beschleunigtem Zeitmaß durchzuführen, wurden die beiden zugeschmolzenen Röhren einzeln und nacheinander in einem Wasserbade von $75\text{--}80^\circ$ langsam und andauernd um eine mit ihrer Längsrichtung 90° bildende Achse gedreht. Nach einigen Stunden begann der Grünübergang durch die

¹⁾ W. P. BLOXAM, Z. anorg. Chem. 60 (1908), 115.

ganze Masse des Niederschlages und war nach einigen weiteren Stunden praktisch vollständig. Dabei traten nun übereinstimmend in beiden Röhren aus dem Niederschlage und stiegen an die Oberfläche der Mutterlauge reichliche Gasblasen auf, noch besonders dadurch auffallend, daß sie sich mit dem feinen olivgrünen Pulver, dasselbe an die Oberfläche hebend, umhüllt hatten.

Experimentelles

Das destillierte Wasser war nach nochmaliger Destillation aus saurer und dann mit KMnO_4 aus alkalischer Lösung, frei von NH_3 , organischen und mineralischen Stoffen; dasselbe wurde in gut ausgedämpften Gefäßen aus Jenaer Glas gehalten (desgleichen die damit bereiteten Lösungen) und vor Ingebrauchnahme durch Auskochen von O_2 und CO_2 befreit.

Die reine von KAHLBAUM bezogene Ammoniaklösung wurde umdestilliert.

Alle Destillationen wurden in Apparaten mit Kühler und Vorlage aus Jenaer Glas ausgeführt.

Die beiden Mangansalze waren umkristallisiert und auf Reinheit geprüft worden.

Der Stickstoff wurde mit glühendem Kupfer von Sauerstoff befreit und über ausgekochtem Wasser gehalten.

Der aus Schwefeleisen gewonnene SH_2 wurde von AsH_3 nach JACOBSEN¹⁾ mit Jod befreit.

Die NH_4SH -Lösungen wurden durch Einleiten des gereinigten SH_2 in wie erforderlich verdünnte (unter 5%) und auf 0° abgekühlte²⁾ reine NH_3 -Lösung in einer nach Art einer Spritzflasche verschlossenen Flasche frisch vor dem Gebrauch bereit und durch Stickstoffdruck daraus entleert.

Die Meßgeräte waren durch Auswägen mit Wasser geprüft worden.

Zusammenfassung

Die rosa sogenannten Manganosulfide, wie sie durch Fällung bei Zimmertemperatur aus einem wäßrigen Reaktionsgemisch mit 0,1 n. Mangankonzentration bei Verwendung von MnSO_4 oder MnCl_2 , NH_4SH und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ohne und mit NH_3 -Zusatz erhalten werden, verhielten sich beim Verweilen unter ihrer Mutterlauge bei Zimmertemperatur und in zerstreutem Tageslicht folgendermaßen:

1. Sämtliche rosa Niederschläge, erhalten mit NH_3 -freier NH_4SH -Lösung, wobei im Mittel 4,5 Molekeln NH_4SH auf 1 Atom Mn im Rgm kamen, zeigten im Mittel am 6. Tage nach ihrer Herstellung stellenweise den Beginn eines Grünüberganges; die Fortpflanzung dieses Grünüberganges erfolgte aber in der Regel mit außerordentlicher Langsamkeit.

¹⁾ O. JACOBSEN, Berl. Ber. 20 (1887), 1999.

²⁾ Vgl. GMELIN-KRAUTS Handb. I, 1 (1907), 626.

2. Unabhängig vom Grünübergange, gleichzeitig und viel rascher als derselbe, erfolgte ein Übergang des Rosa in Orange; letzterer Übergang pflegte im Maximum in 6 Monaten vollständig zu werden, worauf die schwarzgrüne Modifikation sich auf Kosten des Orangen weiterbildete.

3. Ein Anwachsen der NH_4SH -Mengen über die Äquivalenz mit dem Mangan im Rgm bis zu 14 Molekeln auf 1 Atom Mangan änderte die mittlere 6-tägige Beginnzeit des Grünüberganges nicht, beschleunigte aber, und zwar maximal bei rund 4 Molekeln NH_4SH auf 1 Atom Mangan im Rgm, die Fortpflanzung dieses Grünüberganges und verzögerte stark den Orangeübergang des rosa Sulfides.

4. Schon sehr kleine Zusätze von NH_3 (0,03 bis einschließlich 0,3 Molekeln auf 1 Atom Mn im Rgm) vor der Fällung mit NH_4SH bewirkten eine Verkürzung der mittleren Beginnzeit des Grünüberganges auf $\frac{1}{3}$ ihres Betrages, aber eine in der Regel nur sehr geringe Beschleunigung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieses Grünüberganges. Auf den Orangeübergang hatten dergleichen NH_3 -Zusätze keinen merklichen Einfluß.

5. Ein NH_3 -Zusatz von 0,3 Molekeln gleich nach erfolgter Fällung der Manganosalzlösung mit NH_4SH war ohne Einfluß auf die mittlere Beginnzeit des Grünüberganges.

6. Wuchs der NH_3 -Zusatz vor der Fällung mit NH_4SH über 0,3 Molekeln bis auf 0,6 und 0,9 Molekeln NH_3 auf 1 Atom Mn im Rgm., so fiel die Beginnzeit des Grünüberganges von 0,33 auf 0,17 und 0,014 der mittleren Beginnzeit und die Ablaufszeit des Grünüberganges von mehr als 2400 Tagen auf 42 und etwa 15 Tage. Damit wurde nun bei rund 1 Molekel NH_3 auf 1 Atom Mn im Rgm ein Minimum der Beginn- und Ablaufszeiten bzw. ein Maximum der Geschwindigkeiten beider Reaktionen erreicht, denn beim Anwachsen des NH_3 -Zusatzes über eine Molekel stiegen die Beginn- und Ablaufszeiten rasch an.

7. Die Übergangsgeschwindigkeit des Rosa in Orange wurde durch anwachsende NH_3 -Zusätze zunehmend verzögert.

8. Die schwarzgrüne Modifikation trat in kristalliner Form auf, die orange sowie rosa Modifikationen erschienen makroskopisch stets amorph.

9. Eine Abhängigkeit davon, ob in den Rgm-en MnCl_2 oder MnSO_4 Verwendung gefunden hatten, war bei der angewandten Konzentration der Rgm-e nicht erkennbar.

10. Die Übergänge des rosa Sulfides, welches durch Fällung mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung in NH_3 -freiem Rgm erhalten wurde, in die schwarzgrüne und orange Modifikationen erfolgten allgemein noch viel langsamer als die Übergänge der durch NH_4SH erhaltenen Niederschläge. Die Übergänge in beide Modifikationen wurden durch vor der Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zur Manganosalzlösung gemachte NH_3 -Zusätze stark verzögert.

11. Alle Grün- und Orangeübergänge der rosa Sulfide waren mit einer Verdichtung derselben verbunden.

Aus dem gewaltigen Unterschiede zwischen den Geschwindigkeiten der Beginn- und der Fortpflanzungsreaktionen des Grünüberganges, sowie aus der ganz verschiedenen Beeinflussung dieser beiden Reaktionen durch NH_3 und NH_4SH wird auf eine Verschiedenheit der Reaktionswege beider Grünübergänge geschlossen und der Reaktionsmechanismus, aus welchem sich die beobachteten Erscheinungen ableiten lassen, angegeben.

Tartu - Dorpat, *Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität, im August 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1930.

Die thermischen Diagramme der Systeme Silber-Strontium und Silber-Barium

Von F. WEIBKE

Mit 2 Figuren im Text

Im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit „Über Darstellung und Raumbeanspruchung binärer Verbindungen vom Typus der Legierungen und vom Typus der Salze“¹⁾ war es von Interesse, die Verbindungen des Silbers mit Strontium und Barium darzustellen und dazu die thermischen Diagramme dieser Systeme aufzunehmen.

Ausgangsmaterial

Das verwandte Silber war sehr hochwertiges Feinsilber, in dem qualitativ keine Verunreinigungen nachweisbar waren.

Strontium und Barium wurden dargestellt nach dem Verfahren von A. GUNTZ, F. W. DAFFERT und R. MIKLAUTZ, in der von W. BILTZ und G. F. HÜTTIG²⁾ angegebenen Apparatur durch Reduktion des Erdalkalimetalloxyds mit Aluminiummetall unter gleichzeitiger Destillation des gebildeten Metalls im Hochvakuum, die zur Reinigung wiederholt wurde.

Da das von der Firma Kahlbaum bezogene Strontiumoxyd frei von anderen Erdalkalimetalloxyden war, während das Bariumoxyd etwa 1% Strontium enthielt, war das erhaltene Strontiummetall sehr rein, 99,8—99,9% Sr, während das angewandte Barium nur 97,8%ig war und 1,9% Strontium enthielt. Die chemische Analyse der Metalle wurde beim Strontium durch Bestimmung der entwickelten Menge Wasserstoff vorgenommen, während beim Barium eine gewichtsanalytische Kontrolle ausgeführt wurde. Für die Darstellung der Barium-Silberverbindungen wurde ein reineres Barium benutzt, das aus einem durch Verglühen des reinen Nitrats³⁾ dar-

¹⁾ Dissertation F. WEIBKE, Hannover 1930.

²⁾ A. GUNTZ, Compt. rend. 143 (1906), 339; GUNTZ u. GALLIOT, Compt. rend. 151 (1910), 813; F. W. DAFFERT u. R. MIKLAUTZ, Wiener Monatshefte 34 (1913), 1685; W. BILTZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 242.

³⁾ Bezogen von der Firma DE HAEN, mit Analysenschein. Das Oxyd enthielt nur sehr geringe Mengen Strontium, die sich jedoch während der Destillation anreicherten.

gestellten Oxyd gewonnen wurde. Das so erhaltene Metall war 99,1%ig. Die analytische Prüfung wurde ergänzt durch eine spektroskopische Aufnahme (Funkenspektrum einer 10%igen Chloridlösung mit Goldelektroden), die das Ergebnis bestätigte. Der Stickstoffgehalt betrug beim Strontium 0,03% und beim Barium 0,15% (das reinere Barium enthielt 0,01% Stickstoff). Das zur Reduktion verwandte Aluminium wurde uns freundlicherweise vom Lautawerk zur Verfügung gestellt und enthielt nach der Analyse des Werks 0,13% Fe, 0,08% Si und 99,79% Al. Zur Verwendung kam es in Form von Dreh- oder Feilspänen.

Gerät, Verfahren

Vorversuche ergaben, daß Porzellan- bzw. K-Masse-Rohre von schmelzendem Strontium und Barium sehr stark angegriffen werden, so daß ihre Verwendung unbequem wegen der großen Konzentrationsverschiebung der Schmelzen gegenüber der Einwaage gewesen wäre. Hinzu kam noch, daß beim Abkühlen von Silber-Erdalkalimetall-schmelzen die Rohre in vielen Fällen zersprengt wurden. Da nun Eisen in Silber bis 1660° unlöslich ist¹⁾ und man andererseits nach den Angaben von W. BILTZ Erdalkalimetalle in kohlenstoffarmen Eisengeräten schmelzen kann, ohne daß eine nennenswerte Aufnahme an Eisen eintritt²⁾, wurden als Schmelztiegel einseitig zugeschweißte Eisenrohre von etwa 22 mm Durchmesser und 35 mm Höhe (Mannesmannstahlrohr) benutzt. Als Schutz gegen atmosphärische Einflüsse (Oxydation, Nitridbildung) wurde der Eisentiegel in den von W. BILTZ³⁾ zur Darstellung von Legierungen beschriebenen Argonapparat eingesetzt. Die obere Öffnung des Argonapparates war verschlossen durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen, dessen mittlere Öffnung das Thermoelementschutzrohr enthielt, während die beiden seitlichen zur Aufnahme eines Rührers (Eisenstab) und eines Glasrohres mit Hahn zur Füllung der Apparatur mit Argon dienten. Um ein leichtes Hochziehen des Thermoelementes und des Rührers nach beendigtem Schmelzen zu erreichen, wurden beide nicht unmittelbar durch den Gummistopfen geführt, sondern durch ein möglichst eng anliegendes Glasrohr, an das sie mit einem Stückchen Druckschlauch gasdicht angesetzt wurden. Ein Schutz der mit der Schmelze unmittelbar in Berührung kommenden Spitze

¹⁾ G. J. PETRENKO, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 215.

²⁾ W. BILTZ u. W. WAGNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 3.

³⁾ W. BILTZ u. W. WAGNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 1.

des Thermoelementschutzrohres durch einen Eisenschuh schwächt die ohnehin in erdalkalimetallreicheren Konzentrationen nicht sehr großen thermischen Effekte zu stark, so daß die langsame Zerstörung des Porzellanrohres mit in Kauf genommen werden mußte. Das Argon zur Füllung des Schutzapparates wurde freundlicherweise von der Firma Linde, Höllriegelskreuth, zur Verfügung gestellt und war nach Analyse der Firma 97,0%ig (2,9% Stickstoff, 0,1% Sauerstoff).

Um eine möglichst große Ersparnis an Strontium- und Bariummetall zu erreichen, wurde nicht zu jeder Schmelze eine neue Einwage benutzt, sondern nach Aufnahme einer Schmelzkurve eine bestimmte Menge frisches Metall hinzugefügt. So war es möglich mit derselben Menge Ausgangssubstanz mehrere Schmelzen verschiedener Konzentration aufzunehmen. Es erwies sich hierbei als zweckmäßig, zu der Schmelze Silber und nicht Strontium oder Barium hinzuzufügen, d. h. also von Schmelzen mit höherem Strontium- bzw. Bariumgehalt aus nach solchen mit niederem fortzuschreiten.¹⁾ Nachdem 5—6 Punkte aufgenommen waren, wurde die Schmelze analysiert.

Das Volumen der Legierungen betrug für beide Diagramme 3 cm³ und in einzelnen Fällen mit höherer Strontium- bzw. Bariumkonzentration 5 cm³. Zur Berechnung der eutektischen Haltezeit wurde auf gleiche Mengen reduziert.

Zur Analyse wurde der Tiegel aufgeschnitten. Nach dem Lösen in Salpetersäure (bei hohen Erdalkalimetallkonzentrationen nach dem Zersetzen mit Wasser) wurde das Silber mit verdünnter Salzsäure als AgCl gefällt und im Filtrat das Strontium bzw. Barium mit verdünnter Schwefelsäure als SrSO₄ bzw. BaSO₄ bestimmt (beim Strontium mit Alkoholzusatz). In einzelnen Proben wurden Stickstoffbestimmungen ausgeführt.

Die Temperaturmessung geschah mittels Pt/Pt-Rh-Thermoelement und Millivoltmeter. Zur Eichung dienten die Schmelzpunkte von Zinn, Cadmium, Zink, Antimon, Kochsalz, Silber und Gold. Für das Diagramm Silber-Barium wurde von einer Konzentration von 60% Barium ab für die tieferen Temperaturen ein Edelmetallthermoelement unter Vorschaltung von 1000 Ohm Widerstand benutzt, das mit den Schmelzpunkten der Metalle Zinn, Cadmium, Zink und Antimon geeicht worden war. Die Verfolgung der Schmelzkurven geschah im allgemeinen bei vier Ablesungen pro Minute bis etwa 50° unter das Eutektikum, in einzelnen Fällen wurde zur Feststellung

¹⁾ Bei Zugabe von Erdalkalimetall ist die Oxydation stärker.

irgendwelcher Umwandlungspunkte bis 200° (d. h. mindestens 200° unterhalb des Eutektikums) verfolgt. Eine jedesmalige Ablesung bis zu 200° war nicht möglich, weil hierbei das Thermoelementschutzrohr zerbrach.

Die Herstellung der Schmelzen geschah im Kohlerohrkurzschlußofen nach G. TAMMANN. Da die Reaktion ziemlich stürmisch verläuft, ist es praktisch, bei Schmelzen über 50% Erdalkalimetall zunächst das Strontium bzw. Barium allein oder mit wenig Silber zu schmelzen und dann den Rest Silber zuzusetzen.

Ergebnisse

Tabellen 1 und 2 zeigen die Resultate, wie sie für das Diagramm Silber-Strontium und Silber-Barium nach dem vorgenannten Verfahren erhalten wurden. Die erste Spalte enthält die Einwaagen und ihre Korrektur, wie sie sich aus der Analyse ergibt.

Zur Berechnung der Korrektur wurde die Abweichung der Analyse von der Einwaage prozentual auf die einzelnen Schmelzen verteilt. Ein Beispiel mag dies näher erläutern. Schmelze 18 (Silber-Strontium) wurde mit frischen Mengen Metall ausgeführt. Bis zur Schmelze 23, wo Analyse erfolgte, waren sieben Abkühlungskurven (Kontrollaufnahmen derselben Schmelze zählen doppelt) damit aufgenommen worden. Die Analyse Nr. 23 ergibt 78,3% Ag und 20,2% Sr, in Summe 98,5% Metall, d. h. nach Umrechnung auf 100% 79,5% Ag und 20,5% Sr. Die Konzentrationsverschiebung betrug also gegen die Einwaage 1,5% oder pro Schmelze 0,2%, so daß hieraus die Zusammensetzung jeder Schmelze berechnet werden kann.

In der nächsten Rubrik ist die Temperatur des Beginns der Kristallisation — der primären Erstarrung — angegeben. Die Temperatur der Haltepunkte und ihre Dauer ist der Inhalt der letzten beiden Reihen. Beim Silber-Strontium sind dies stets Eutektika, während beim Silber-Barium die Umwandlungslinie des verdeckten Maximums der Verbindung Ag_5Ba_3 ebenfalls mit in diese Spalte eingetragen worden ist.¹⁾

Das Bild der Versuchsergebnisse, gezeichnet (Fig. 1) in der für thermische Diagramme üblichen Weise, weist vier ausgeprägte Maxima auf, zu denen fünf Eutektika gehören.

Ag₄Sr. Das erste Maximum (von reinem Silber zu steigenden Strontiumkonzentrationen gerechnet) liegt bei etwa 17% Sr, während

¹⁾ Die ersten Zahlen (Nummer der Schmelze) geben die Reihenfolge in der die Ausführung der Schmelzen erfolgte.

die Verbindung Ag_4Sr 16,88% Sr verlangen würde. Die eutektische Linie $\text{Ag}-\text{Ag}_4\text{Sr}$ verschwindet bei 17,1% Sr, ebenso auch diejenige $\text{Ag}_4\text{Sr}-\text{Ag}_5\text{Sr}_3$.

Ag_5Sr_3 . Ein weiteres Maximum tritt in dem Schaubild bei einer Konzentration von etwa 32,5% auf, die Zusammensetzung Ag_5Sr_3 würde 32,76% Sr verlangen. Die Schmelze Nr. 16 würde diesem mit 1% Abweichung schon sehr nahe kommen. Die eutektische Haltelinie $\text{Ag}_4\text{Sr}-\text{Ag}_5\text{Sr}_3$ ist bei dieser Konzentration bereits verschwunden bzw. nur noch gerade eben angedeutet. Das Eutektikum

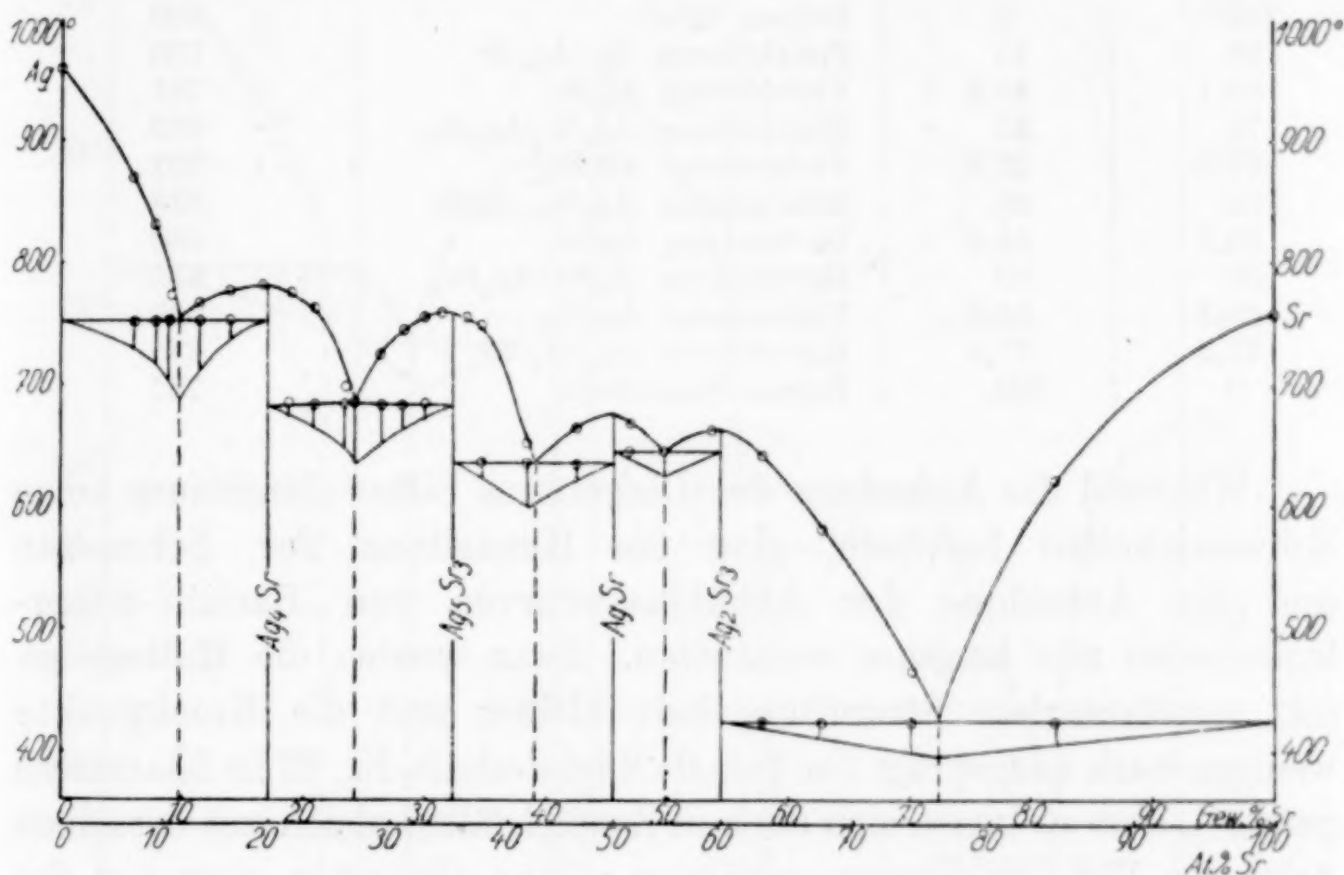


Fig. 1. Diagramm Silber-Strontium

$\text{Ag}_5\text{Sr}_3-\text{AgSr}$ verschwindet ebenfalls bei einem Gehalt von 33% Sr, wie sich aus den benachbarten Haltezeiten errechnen läßt. Eine Beobachtung der am nächsten gelegenen Schmelze mit 33,7% Sr (Nr. 18) konnte nicht weit genug erfolgen, da beim Abkühlen das Thermoelementschutzrohr zerstört wurde.

AgSr . Die Maxima der beiden folgenden Verbindungen sind weniger stark ausgeprägt, weil das zwischen ihnen liegende Eutektikum nur etwa 20° von diesen entfernt liegt. Ihre Existenz ist jedoch ebenfalls einwandfrei sichergestellt. Das Maximum der Verbindung AgSr liegt bei einem Strontiumgehalt von 45% gegenüber den berechneten 45,8%. Das Eutektikum $\text{Ag}_5\text{Sr}_3-\text{AgSr}$ verschwindet bei 45,5% Sr und dasjenige der Verbindungen AgSr und Ag_2Sr_3 bei etwa 46% Sr.

Ag₂Sr₃. Als vierte Verbindung endlich muß Ag₂Sr₃ vorhanden sein, weil bei 54,6% Sr ein Maximum auftritt (ber. 54,91%) und weil die Eutektika AgSr-Ag₂Sr₃ und Ag₂Sr₃-Sr bei diesem Strontiumgehalt ihre Endpunkte erreichen.

Die charakteristischen Punkte im thermischen Diagramm Silber-Strontium haben daher folgende Zusammensetzung und Schmelzpunkte:

Ag in %	Sr in %		Schmelzpunkt in °C
100	0	Reines Silber	960
90	10	Eutektikum Ag-Ag ₄ Sr	750
83,1	16,9	Verbindung Ag ₄ Sr	781
75	25	Eutektikum Ag ₄ Sr-Ag ₅ Sr ₃	693
67,2	32,8	Verbindung Ag ₅ Sr ₃	757
60	40	Eutektikum Ag ₅ Sr ₃ -AgSr	638
55,2	44,8	Verbindung AgSr	680
50	50	Eutektikum AgSr-Ag ₂ Sr ₃	645
45,1	54,9	Verbindung Ag ₂ Sr ₃	666
72,5	27,5	Eutektikum Ag ₂ Sr ₃ -Sr	436
0	100	Reines Strontium	757

Während die Aufnahme des Diagramms Silber-Strontium keine Schwierigkeiten bereitete, ging die Herstellung der Schmelzen und die Aufnahme der Abkühlungskurven von Barium-Silberlegierungen nur langsam vonstatten. Zwar werden die Haltezeiten mit zunehmendem Strontiumgehalt kleiner und die Knickpunkte weniger stark ausgeprägt (in Tabelle 2 ist deshalb Nr. 27 in Klammern gesetzt), aber es lassen sich doch in Zweifelsfällen gleich mit derselben Schmelze Wiederholungen ausführen. Ganz abgesehen aber von der erheblich schwierigeren Darstellung des Bariums ist es schlecht zu hantieren (an der Luft entzündet es sich bereits bei kurzer Berührung), so daß das ganze Diagramm, namentlich bei höheren Bariumgehalten, unsicherer wird. Leider ließ sich beim Barium auch nicht immer eine Wiederholung der Schmelzen durchführen, da das Schutzrohr das Thermoelementes in kürzester Zeit aufgeschlossen wurde, so daß es im Durchschnitt nach jeder zweiten Schmelze erneuert werden mußte. Immerhin dürfte die Existenz der drei ersten Verbindungen Ag₄Ba, Ag₅Ba₃ und Ag₃Ba₂ wohl als gesichert erscheinen.

Die Gründe für das Vorhandensein dieser drei Verbindungen sind folgende:

Ag₄Ba. (Fig. 2.) Ein ausgeprägtes Maximum ist nicht vorhanden. Die Temperatur ist nur wenig vom Schmelzpunkt des Eutektikums

Ag-Ag₄Ba verschieden. Dagegen erweist das Aufhören der eutektischen Haltezeiten der benachbarten Eutektika Ag-Ag₄Ba und Ag₄Ba-Ag₅Ba₃ bei etwa 23,5% Ba (ber. für Ag₄Ba 24,2%) die Existenz der Verbindung.

Ag₅Ba₃. Die Verbindung Ag₅Ba₃ wird gekennzeichnet durch ein verdecktes Maximum, wie es die graphische Auftragung zeigt. Ihre

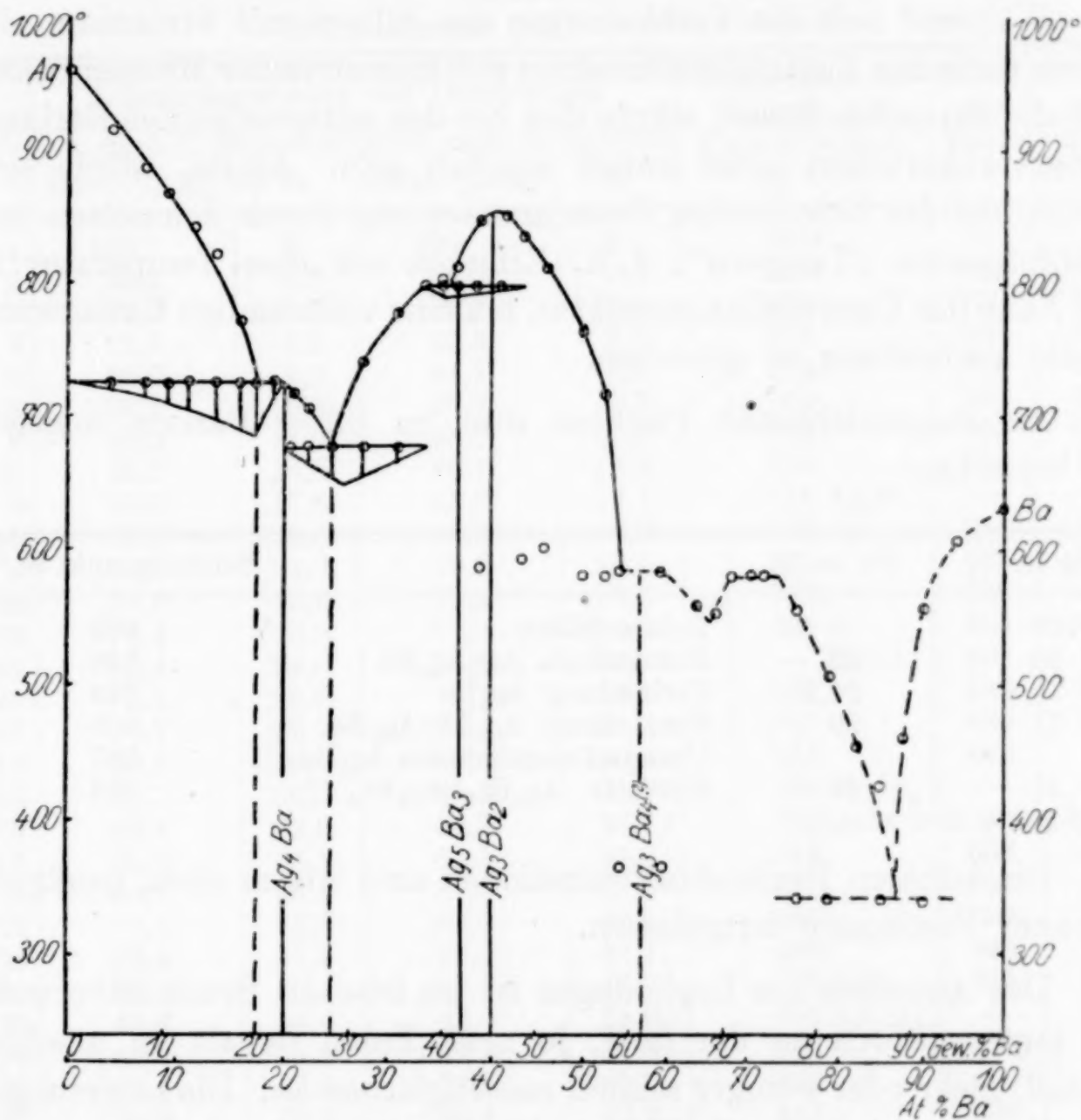


Fig. 2. Diagramm Silber-Barium

Konzentration ist festgelegt durch das Ende der benachbarten Eutektika Ag₄Ba-Ag₅Ba₃ und Ag₅Ba₃-Ag₃Ba₄(?) bei 43% Ba (ber. 43,3%).

Ag₃Ba₂. Die Verbindung Ag₃Ba₂ ist ausgezeichnet durch ein stark ansteigendes Maximum bei einem Bariumgehalt von 45,5% gegenüber dem berechneten von 45,9%. Eine Charakterisierung durch die benachbarten Eutektika war nicht möglich, da die Umwandlungslinie der Verbindung Ag₅Ba₃ sich bis weit über das Maximum hinaus erstreckt.

Die Existenz zweier weiterer Verbindungen Ag_3Ba_4 und AgBa_3 ist als nicht sichergestellt zu betrachten, da in ihrem Gebiete die Schwierigkeiten der Darstellung verbunden mit den sehr schwachen thermischen Effekten eine zu große Unsicherheit in die Messungen bringen. Die Kurve wurde aus diesem Grunde von 60% Ba an gestrichelt gezeichnet.

Während sich die Verbindungen des Silbers mit Strontium alle durch einfaches Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen beider Metalle darstellen lassen, würde dies bei den entsprechenden Barium-Silberverbindungen nicht immer möglich sein. Ag_5Ba_3 würde sich bilden aus der berechneten Zusammensetzung durch Schmelzen und nachfolgendes „Tempern“, d. h. Erhitzen auf eine Temperatur in der Nähe des Umwandlungspunktes, um eine vollständige Umlagerung in die Verbindung zu erreichen.

An ausgezeichneten Punkten sind im Silber-Barium folgende zu bemerken:

Ag in %	Ba in %		Schmelzpunkt in °C
100	0	Reines Silber	960
80	20	Eutektikum Ag- Ag_4Ba	726
75,8	24,2	Verbindung Ag_4Ba	729
71	29	Eutektikum Ag_4Ba - Ag_5Ba_3	679
		Umwandlungslinie des Ag_5Ba_3	797
51	49	Eutektik. Ag_5Ba_3 - Ag_3Ba_4 (?)	586

Die höheren Bariumkonzentrationen sind wegen nicht genügend genauer Festlegung fortgelassen.

Das Aussehen der Legierungen ist im frischen Bruch silberweiß, sie laufen jedoch an der Luft, je nach ihrem Gehalt an unedlem Metall, mehr oder weniger schnell messingfarben an. Die Legierungen des Bariums sind empfindlicher als die entsprechenden des Strontiums. Von 35% Sr und 30% Ba an zerfallen sie an der Luft schnell zu einem grauen bis schwärzlichen Pulver (je nach Silbergehalt). Bariumlegierungen mit über 70% Ba-Metall entzündeten sich bei schwachem Erwärmen an der Luft, wie dies gelegentlich beim Aufsägen eines Schmelztiiegels beobachtet wurde.

Die in Tabellen 1 und 2 angeführten Analysen gehören in ihren Nummern zu der jeweiligen Schmelznummer.

Die bei einzelnen Proben vorgenommenen Dichtebestimmungen wurden, wie alle weiteren Dichtemessungen, nach der im hiesigen

Institut üblichen Vakuummethode pyknometrisch mit Petroleum als Sperrflüssigkeit ausgeführt.¹⁾

Eine Umrechnung der Gewichtsprocente auf Atomprocente erfolgte nicht. Unter den Diagrammen ist jedoch als zweiter Maßstab eine Skala in Atomprozenten aufgetragen, aus der hervorgeht, daß eine starke Verschiebung infolge der nahe zusammenliegenden Atomgewichte nicht eintritt.

Tabelle 1
Das Diagramm Silber-Strontium.

Nr.	Zusammensetzung der Legierungen				Temperatur des Beginns der Kristallisation in °C	Temp. der Haltepunkte in °C	Dauer der Haltepunkte in Sek.
	ber. nach d. Einwaage Gew.-% Ag	Sr	korr. nach d. Analyse Gew.-% Ag	Sr			
1	100	0	100	0	960	—	—
2	94,2	5,8	94,0	6,0	868	749	25
7	92,3	7,7	92,1	7,9	830	750	40
3	91,8	8,2	92,2	7,8	832	750	45
4	90,7	9,3	91,1	8,9	773	749	60
8	90,4	9,6	90,7	9,3	769	749	65
9	88,3	11,7	88,7	11,3	763	749	55
10	85,7	14,3	86,1	13,9	774	748	15
5	82,5	17,5	82,9	17,1	781 Ag ₄ Sr	—	—
11	80,5	19,5	81,0	19,0	776	684	10
6	78,7	21,3	79,2	20,8	767	685	20
23	78,0	22,0	79,5	20,5	745	686	15
22	76,4	23,6	77,3	22,7	695	685	45
21	75,4	24,6	76,1	23,9	— Eutekt.	693	75
20	73,1	26,9	73,7	26,3	727	688	35
17	70,7	29,3	71,6	28,4	745	685	20
19	69,5	30,5	69,9	30,1	755	685	5
16	67,7	32,3	68,3	31,7	756 Ag ₅ Sr ₃	—	—
18	66,1	33,9	66,3	33,7	751 nicht weit genug beob.	—	—
15	64,7	35,3	65,1	34,9	743	638	15
14	60,7	39,3	61,0	39,0	647	637	40
13	57,1	42,9	57,2	42,8	665	638	30
32	52,4	47,6	52,9	47,1	669	646	10
31	49,9	50,1	50,3	49,7	Eutekt.	645	25
30	45,6	54,4	46,0	54,0	665 Ag ₂ Sr ₃	—	—
29	41,8	58,2	42,2	57,8	648	(436)	—
28	36,4	63,6	36,7	63,3	586	436	5
27	29,8	70,2	30,1	69,9	485	436	30
26	17,8	82,2	18,0	82,0	620	436	15
24	0	100	0	100	757	—	—

Analysen zum Diagramm Silber-Strontium

Nr.	Ag in %	Sr in %
2	94,0	5,7
3	91,6	8,0
6	77,9	20,5
17	70,7	27,9
23	78,3	20,2
32	52,0	46,2

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 257.

Tabelle 2
Das Diagramm Silber-Barium

Nr.	Zusammensetzung der Legierungen				Temperatur des Beginns der Kristallisation in °C	Temp. der Haltepunkte in °C	Dauer der Haltepunkte in Sek.
	ber. nach d. Einwaage	korr. nach d. Analyse					
	Gew.-% Ag	Ba	Gew.-% Ag	Ba			
1	100	0	100	0	960	—	—
7	91,7	8,3	95,6	4,4	916	724	15
6	89,0	11,0	92,0	8,0	887	725	20
5	87,1	12,9	89,0	11,0	863	724	25
4	85,3	14,7	87,0	13,0	840	724	30
3	83,4	16,6	84,6	15,4	823	724	38
2	82,2	17,8	83,0	17,0	766	725	45
13	80,2	19,8	83,5	16,5	772	726	48
12	78,5	21,5	80,5	19,5	— Eutekt.	726	55
11	76,7	23,3	78,7	21,3	726	725	15
10	75,3	24,7	76,2	23,8	719	676	10
9	73,2	26,8	74,7	25,3	707	677	20
8	70,6	29,4	72,0	28,0	— Eutekt.	678	30
19	68,5	31,5	71,6	28,4	— „	679	35
18	65,7	34,3	68,2	31,8	741	679	30
17	63,1	36,9	65,0	35,0	775	678	20
16	60,2	39,8	62,0	38,0	—	796	5
24	56,8	43,2	60,0	40,0	802	797	15
15	56,3	43,7	58,0	42,0	810	796	10
23	55,5	44,5	58,0	42,0	809	797	12
22	53,6	46,4	56,0	44,0	844	797	10
						588	10
14	51,8	48,2	53,1	46,9	846	796	15
21	50,9	49,1	52,7	47,3	834	793	8
						596	15
20	47,6	52,4	49,0	51,0	811	603	25
35	42,9	57,1	45,4	54,6	762	580	20
36	41,8	58,2	44,0	56,0	715	579	10
34	39,0	61,0	41,0	59,0	583	364	
						angedeutet	
33	34,5	65,5	36,0	64,0	585	365	5
43	30,1	69,9	33,0	67,0	560	—	—
32	29,6	70,4	30,6	69,4	556	(378)	—
42	27,0	73,0	30,0	70,0	582	—	—
31	25,1	74,9	28,0	72,0	584	—	—
41	24,5	75,5	27,0	73,0	580	—	—
40	20,4	79,6	22,7	77,3	558	340	5
30	20,3	79,7	22,3	77,7	583	—	—
39	16,0	84,0	18,0	82,0	505	340	5
29	14,9	85,1	16,4	83,6	451	—	—
38	11,4	88,6	13,0	87,0	425	340	15
28	9,6	90,4	10,8	89,2	460 nicht weit genug beob.		
37	7,8	92,2	9,0	91,0	558	340	5
27	5,3	94,7	6,3	93,7	619 nicht weit genug beob.		
26	0	100	0	100	629	—	—

Der Eisengehalt der Proben war sehr niedrig, es trat mit Ammoniumrhodanid noch eine schwache Rotfärbung auf. In dem Gebiete zwischen 60 und 80% Barium scheint eine Mischungslücke zu

Analysen und Dichten zum Diagramm Silber-Barium

Nr.	Ag in %	Ba in %	Rückstand in %	Dichte
6	95,1	4,4	—	9,790
12	83,4	15,2	—	8,664
18	70,8	28,0	—	7,589
24	69,1	29,1	0,4	7,557
35	42,0	52,0	2,5	5,970
43a ¹⁾	29,1	66,0	1,6	5,793
b	33,0	58,3	6,0	—

existieren, wie Analysen 43a und b zeigen. Weitere Analysen von speziell in diesem Gebiet erschmolzenen Legierungen bestätigen diese Annahme.

Die Verbindungen des Silbers mit Strontium und mit Barium und ihre Dichten

Die Darstellung der Verbindungen des Silbers mit Strontium und mit Barium erfolgte aus den Elementen im Eisenrohr unter Argon. Es ist zweckmäßig, einen kleinen Überschuß an Erdalkalimetall (0,3—0,5%) anzuwenden. Die Verbindung Ag_5Ba_3 wurde

Formel	Ag in %	Sr in %	Ba in %	N ₂ in %	Dichten (D_{40}^{25})
Ag_4Sr . .	83,00	16,38	—	—	7,985
	83,14	16,29	—	—	7,994
ber. 83,12	83,12	16,88	—	—	—
Ag_5Sr_3 . .	67,91	31,30	—	—	6,487
	67,75	31,45	—	—	6,496
ber. 67,24	67,24	32,76	—	—	—
AgSr . .	54,99	44,61	—	0,004	5,698
	55,02	44,51	—	—	5,711
ber. 55,19	55,19	44,81	—	—	—
Ag_2Sr_3 . .	44,75	54,75	—	0,09	5,151
	44,83	54,68	—	—	5,151
ber. 45,09	45,09	54,91	—	—	—
Ag_4Ba . .	75,85	—	23,94	0,008	7,920
	75,95	—	23,78	—	7,930
ber. 75,85	75,85	—	24,15	—	—
Ag_5Ba_3 . .	56,68	—	43,07	—	6,700
	56,75	—	42,99	—	6,693
ber. 56,68	56,68	—	43,32	—	—
Ag_3Ba_2 . .	53,86	—	45,86	0,08	6,603
	53,91	—	45,78	—	6,597
ber. 54,08	54,08	—	45,92	—	—
$\text{Ag}_4\text{Ba}_3(?)$	37,02	—	62,70	0,10	5,721
	36,93	—	62,68	—	—
ber. 37,06	37,06	—	62,94	—	—

¹⁾ Nr. 43 a) und b) stammen aus demselben Tiegel, a) ist oben und b) unten entnommen.

nach dem Erschmelzen 1 Stunde bei 780° getempert, um die vollständige Umlagerung der Schmelze in die reine Verbindung zu erreichen. Über das verwandte Strontium und Barium siehe zu Beginn dieser Abhandlung (Ausgangsmaterial).

Die Schmelzpunkte von Strontium und Barium

Die Schmelzpunkte von reinem Strontium und Barium sind in letzter Zeit Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen.

Die älteren Messungen von GUNTZ¹⁾ ergaben für Strontium den Schmelzpunkt „gegen 800° “ und für Barium etwa 850° . Nach neueren Untersuchungen von R. HARTMANN und G. MAY²⁾ schmilzt Sr (1,7% Fe und 0,8% N₂) bei $752 \pm 2^{\circ}$ und Ba (0,3% Fe und 0,6% N₂) bei $658 \pm 1^{\circ}$, während M. TRAUTZ und KIPPHAN³⁾ den Schmelzpunkt von Strontium (3% Kalium) zu $797 \pm 1^{\circ}$ angeben. Nach eigenen Versuchen liegt der Schmelzpunkt des Strontiums bei $757 \pm 1^{\circ}$, d. h. in guter Übereinstimmung zu dem Wert von HARTMANN und MAY, wenn man berücksichtigt, daß das Strontium dieser Autoren einen höheren Nitridgehalt aufweist als das eigener Darstellung. Nach A. v. ANTROPOFF und E. FALK⁴⁾ müßte in Analogie zum Calcium auch bei den übrigen Erdalkalimetallen der Schmelzpunkt durch Nitridgehalt herabgesetzt werden. Eine Beobachtung der primären und der sekundären (eutektischen) Erstarrung ist nach der von HARTMANN angewandten Methode — Beobachtung des Einsinkens eines Eisenstäbchens beim Schmelzpunkt — nicht möglich. Daß es sich bei der eigenen Messung um ein Eutektikum Sr-Sr₃N₂ im Sinne v. ANTROPOFFS handelt, ist bei der Reinheit des verwandten Strontiums nicht anzunehmen.

Der von mir beobachtete Schmelzpunkt des Bariums ist mit 629° sicher zu niedrig infolge des Strontiumgehaltes dieses Metalls.⁵⁾ Der Wert von HARTMANN und MAY dürfte wohl mit $658 \pm 1^{\circ}$ der Wirklichkeit am nächsten kommen. Die besten Werte für die Schmelzpunkte des Strontiums und Bariums sind daher wohl:

$$\text{Sr } 757 \pm 1^{\circ}; \quad \text{Ba } 658 \pm 1^{\circ}.$$

¹⁾ GUNTZ u. ROEDERER, Chem. Rev. **142** (1906), 400; GUNTZ, Bull. Soc. chim. (3) **29** (1903), 483; Chim. et Ind. (2) **21** (1929), 458.

²⁾ H. HARTMANN u. G. MAY, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1930), 170.

³⁾ M. TRAUTZ u. KIPPHAN, Z. analyt. Chem. **78** (1929), 360.

⁴⁾ A. v. ANTROPOFF u. E. FALK, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1903), 405.

⁵⁾ Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde nur das Bariummetall mit 2% Strontium verwandt.

Der Schmelzpunkt des Calciums liegt noch nicht einwandfrei fest. Nach zahlreichen Untersuchungen¹⁾ schien er bisher dicht bei 800° zu liegen. Nun zeigten vor kurzem A. v. ANTROPOFF und E. FALK²⁾, daß der bei früheren Messungen nicht genügend beachtete Nitridgehalt den Schmelzpunkt des Calciums herabsetzt. Sie sprechen die Vermutung aus, daß die früheren Messungen Beobachtungen des Eutektikums Ca-Ca₃N₂, welches nach ihren Angaben bei 809° liegt, darstellen. Der Schmelzpunkt des reinen Calciums soll bei 848° liegen.

Eine Nachprüfung der Angaben von v. ANTROPOFF ergab auf der Abkühlungskurve von selbst sehr reinem Calcium zwei Knickpunkte, von denen der tiefere mit dem von v. ANTROPOFF gefundenem übereinstimmt, während der obere um etwa 40° höher beobachtet wurde. Eine nähere Untersuchung soll erst noch vorgenommen werden, es läßt sich daher bisher etwas Abschließendes über den Schmelzpunkt des reinen Calciums nicht sagen.

Vergleich der Diagramme Ca-Ag, Sr-Ag und Ba-Ag

In der folgenden Tabelle sind die Verbindungen des Silbers mit den Erdalkalimetallen, wie sie sich aus den thermischen Diagrammen³⁾ dieser Systeme ergeben, mit ihren Schmelzpunkten zusammengestellt.

Ag-Ca	Ag ₄ Ca 683°	Ag ₃ Ca 725°	Ag ₂ Ca 595°			AgCa 665°		AgCa ₂ (?) 555°
Ag-Sr	Ag ₄ Sr 781°			Ag ₅ Sr ₃ 757°		AgSr 680°	Ag ₂ Sr ₃ 666°	
Ag-Ba	Ag ₄ Ba 729°			Ag ₅ Ba ₃ —	Ag ₃ Ba ₂ 848°			

Nach der ganzen Art der Verbindungstypen zeigen die drei Diagramme große Ähnlichkeit miteinander. Die ersten Verbindungen eines jeden Systems entsprechen der Formel Ag₄X, von den folgenden sind je zwei einander gleich (AgCa und AgSr sowie Ag₅Sr₃ und Ag₅Ba₃), so daß sich auch im Schaubild, vor allem beim Ag-Ca und Sr, eine gewisse regelmäßige Anordnung erkennen läßt. Auch die Höhe der Maxima, wie sie sich aus den angegebenen Temperaturen

¹⁾ S. TAMARU, Z. anorg. Chem. **62** (1909), 81; Schmelzpunkt 803°; N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 384; Schmelzpunkt 808°; K. ARNDT, Ber. **37** (1904), 4733; Schmelzpunkt 800°; vgl. auch die ausführliche Zusammenstellung bei v. ANTROPOFF.

²⁾ A. v. ANTROPOFF u. E. FALK, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 405.

³⁾ Diagramm Ag-Ca: N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 385.

ergibt, ist ähnlich, so liegen die Verbindungsschmelzpunkte in den meisten Fällen unterhalb der Schmelzpunkte der reinen Komponenten.

Zusammenfassung]

Das Diagramm des Systems Silber-Strontium, aufgenommen nach den Methoden der thermischen Analyse, weist vier Verbindungen — Ag_4Sr , Ag_5Sr_3 , AgSr und Ag_2Sr_3 — auf, während sich aus dem Verlauf des Diagramms Silber-Barium mindestens drei Verbindungen — Ag_4Ba , Ag_5Ba_3 und Ag_3Ba_2 — ergeben. Oberhalb 60% Barium war eine endgültige Fertigstellung des Systems Silber-Barium wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht möglich.

Die sich aus den Diagrammen ergebenden Verbindungen des Silbers mit Strontium und Barium sind dargestellt und ihre Dichten gemessen worden.

Der Schmelzpunkt des reinen Strontiums wird zu $757 \pm 1^\circ$ festgestellt.

Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. WILHELM BILTZ bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für das ständig fördernde Interesse bei ihrer Ausführung zu größtem Dank verpflichtet.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1930.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. I.**Die Bestimmung löslicher Perrhenate mit Hilfe von Nitron**

Von W. GEILMANN und A. VOIGT

Aus wäßrigen, schwach mineralsauren Lösungen von Kaliumperrhenat wird durch eine Nitronacetatlösung das schwer lösliche kristalline Nitronperrhenat gefällt, das sich infolge seiner äußerst geringen Löslichkeit bei einem hinreichend großen Überschuß des Fällungsmittels recht gut zu einer quantitativen Abscheidung des ReO_4' -Ions benutzen läßt.

Die Löslichkeit des Nitronperrhenates beträgt in reinem Wasser bei 0° 0,017—0,018 g pro 100 cm³ und wird in einer 0,3—0,5%igen Nitronacetatlösung praktisch Null, wie die folgende Versuchsreihe zeigt, in der nach der später beschriebenen Arbeitsmethode Rheniumbestimmungen aus einer Kaliumperrhenatlösung bei steigendem Reagenzüberschuß ausgeführt wurden.

Tabelle 1

Einfluß des Nitronüberschusses auf die Fällung von Nitronperrhenat

Nr.	Gehalt der Lösung von Nitron in %	Rhenium			Rhenium		
		angew. in mg	gefunden in mg	Fehler in mg	angew. in mg	gefunden in mg	Fehler in mg
1	0,0	19,90	14,92	— 4,98	4,98	0,07	— 4,91
2	0,033	19,90	18,81	— 1,07	4,98	0,30	— 4,68
3	0,066	19,90	19,15	— 0,85	4,98	2,90	— 2,08
4	0,132	19,90	19,71	— 0,19	4,98	4,63	— 0,35
5	0,20	19,90	19,75	— 0,15	4,98	4,70	— 0,28
6	0,265	19,90	19,84	— 0,06	4,98	4,99	+ 0,01
7	0,600	19,90	19,84	— 0,06	4,98	5,04	+ 0,06
8	0,93	19,90	20,00	+ 0,10	4,98	4,98	± 0,00
9	1,26	19,90	20,10	+ 0,18	4,98	5,06	+ 0,08

Die Fällungen sind in einem Flüssigkeitsvolumen von 50 cm³ ausgeführt worden, und der Zusatz der Nitronlösung genau bekannten Gehaltes ist so bemessen, daß außer der zur Fällung des Perrhenates erforderlichen Menge soviel an Überschuß zugegeben wurde, daß die Flüssigkeit den angegebenen Prozentgehalt an Nitron enthielt.

Bereits ein Gehalt von 0,03% setzt die Löslichkeit des Perrhenates merklich herab, und 0,3% sind für eine quantitative Fällung völlig genügend.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde zur quantitativen Bestimmung des Perrhenates mit Hilfe von Nitron folgende Arbeitsvorschrift angewandt:

Die neutrale Lösung des Perrhenates, die höchstens 0,1 g Rhenium enthalten soll, wird mit heißem Wasser auf etwa 50 cm³ verdünnt und nach Zusatz von 1 cm³ 2 n-Schwefelsäure auf etwa 80° erhitzt. Dann wird mit einer 5%igen Nitronacetatlösung gefällt und so viel über die zur Fällung erforderlichen Nitronmenge zugesetzt, daß die Lösung 0,3—0,4% freies Nitron enthält. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird 2 Stunden in Eiswasser gekühlt und mehrfach tüchtig gerührt, um eine schnelle und vollständige Abscheidung des kristallinen Nitronperrhenates zu erreichen, das Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen zeigt. Filtriert wird durch einen bei 110° getrockneten engporigen Filtertiegel und das erhaltene, eiskalte Filtrat zum Ausspülen des Glases und Überführen des Niederschlages in den Tiegel benutzt. Zum Auswaschen von Tiegel und Niederschlag dienen je nach Niederschlagsmenge 10—20 cm³ einer eiskühlten 0,3%igen wäßrigen Nitronacetatlösung, die in 3—5 Portionen angewandt und jedesmal völlig abgesogen wird. Zum Verdrängen des im Niederschlage haftenden Nitrons werden 2—3 mal je 2—3 cm³ eiskaltes, mit Nitronperrhenat gesättigtes Wasser hindurchgesogen. Nach 2—3 stündigem Trocknen bei 110° wird gewogen und durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3306 der Gehalt an Rhenium berechnet; zur Umrechnung auf ReO₄ dient der Faktor 0,4442. Beide Faktoren sind mit dem Atomgewicht 186,31¹⁾ für Rhenium und der Annahme der Formel C₂₀H₁₆N₄HReO₄ für Nitronperrhenat errechnet.

Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen angewandter und gefundener Rheniummenge; die Fehler betragen meist weniger als 0,1 mg.

Die Versuche 16—18 zeigen, daß ein größerer Reagensüberschuß ohne Schaden ist; hier wurde so viel hinzugegeben, daß die Lösung etwa 1% Nitron enthielt.

Auch ein Auswaschen mit einem an Nitronperrhenat gesättigten Eiswasser ist nicht unbedingt erforderlich, wie die Versuche 13—15 dartun, wo zur Verdrängung der 0,3%igen Nitronlösung reines Eis-

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, Revision des Atomgewichtes des Rheniums. Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 309—317.

Tabelle 2

Nr.	Nitron- perrh. in mg	Gef. Re in mg	Angew. Re in mg	Fehler in mg	Nr.	Nitron- perrh. in mg	Gef. Re in mg	Angew. Re in mg	Fehler in mg
1	13,7	4,53	4,54	- 0,01	10	9,2	3,04	3,00	+ 0,04
2	27,8	9,19	9,33	- 0,14	11	16,3	5,39	5,43	- 0,04
3	41,4	13,69	13,64	+ 0,05	12	27,9	9,23	9,19	+ 0,04
4	65,8	21,76	21,82	- 0,06	13	62,0	20,50	20,63	- 0,13
5	82,8	27,38	27,51	- 0,13	14	119,0	39,35	39,50	- 0,15
6	133,2	44,04	44,00	+ 0,04	15	198,0	65,47	65,54	- 0,07
7	159,8	52,84	52,90	- 0,06	16	109,6	36,24	36,26	- 0,02
8	175,2	57,93	58,26	- 0,33	17	41,7	13,79	13,69	+ 0,10
9	213,2	70,49	70,60	- 0,10	18	21,0	6,94	7,00	- 0,06

wasser benutzt wurde. Es treten geringe Minusfehler auf, die aber innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Die als Fällungsreagens benutzte Nitronlösung wurde bereitet, indem 5 g des käuflichen Nitrons und 3 cm³ Eisessig mit Wasser zu 100 cm³ gelöst wurden. Da die stets in mehr oder minder größerer Menge vorhandenen harzigen Bestandteile durch Filtration durch Papier nicht abgetrennt werden konnten, wurde die Lösung kurz vor dem Gebrauch durch einen Filtertiegel gesogen.

Die 0,3%ige Waschflüssigkeit wird durch Verdünnen von 6 bis 7 cm³ der Fällungslösung auf 100 cm³ mit Wasser hergestellt.

Als Ausgangsmaterial für die Rheniumlösung benutzten wir käufliches Kaliumperrhenat, das aus heißem Wasser umkristallisiert und fein verrieben, bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war. Hiervon wurden 1,5 g mit kaltem Wasser zu etwa 200 g gelöst. Die für die einzelnen Bestimmungen erforderlichen Mengen wurden von dieser Stammlösung mit einer Wägebürette auf 1/2 mg genau eingewogen, wodurch die Gewähr einer Genauigkeit von $\pm 0,0025$ mg in der Rheniumeinwaage gegeben war.

Die Verwendung eines mit Nitronperrhenat gesättigten Eiswassers zur Verdrängung des im abfiltrierten Niederschlag verbliebenen Nitronacetats hat dann gewisse Bedenken, wenn ein größerer Niederschlag vorliegt, der eine größere Nitronacetatmenge eingeschlossen enthält. Diese erniedrigt natürlich die Löslichkeit des Nitronperrhenates in der Waschflüssigkeit, sobald Mischung mit der reinwäßrigen Lösung eintritt und bedingt eine Ausfällung von Nitronperrhenat, wodurch das Gewicht des Niederschlages vergrößert wird. Im allgemeinen wird dieser Fehler zu vernachlässigen sein und sich nur bei größeren Perrhenatmengen durch einen kleinen Plusfehler bemerkbar machen. Um ihn gänzlich auszuschalten, genügt es, zu-

erst durch 1 cm³ Eiswasser die Hauptmenge des anhaftenden Nitronacetats zu verdrängen und darauf mit der gesättigten wäßrigen Nitronperrhenatlösung weiter zu waschen.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei der Bestimmung von Rheniummengen von etwa 100 mg und bei höherer Nitronacetatkonzentration in der gefällten Lösung beim Auswaschen mit Wasser, das mit Nitronperrhenat gesättigt ist, etwas zu hohe Werte auftreten, die aber sofort verschwinden, wenn zuerst mit 1 cm³ Eiswasser gewaschen wird.

Die bisherigen Versuche wurden alle im Flüssigkeitsvolumen von etwa 50 cm³ ausgeführt. Selbstverständlich lassen sich diese Bestimmungen auch in größerem Volumen durchführen, wenn die Grundbedingung für die quantitative Nitronperrhenatabscheidung innegehalten wird, die Lösung muß in bezug auf überflüssiges Nitron mindestens 0,3%ig sein. Im Interesse einer Ersparnis des nicht ganz billigen Reagenses wird man das Volumen so klein wie möglich machen. Daß die Bestimmungen auch kleinerer Rheniummengen in Flüssigkeitsvolumen bis zu 200 cm³ mit hinreichender Genauigkeit durchführbar sind, zeigt die Tabelle 3, in der die Ergebnisse von Bestimmungen in 100, 150 und 200 cm³ Lösung ausgeführt sind.

Tabelle 3
Fällungen in wechselndem Volumen

100 cm ³ Rhenium			150 cm ³ Rhenium			200 cm ³ Rhenium		
gefunden in mg	angew. in mg	Fehler in mg	gef. in mg	angew. in mg	Fehler in mg	gef. in mg	angew. in mg	Fehler in mg
5,20	5,20	0,00	9,7	9,82	− 0,12	5,39	5,44	− 0,05
17,60	17,72	− 0,12	17,30	17,47	− 0,17	21,50	21,63	− 0,13
52,29	52,46	− 0,17	56,71	56,80	− 0,09	61,55	61,60	− 0,05
7,20	7,23	− 0,03	8,08	8,00	+ 0,08	9,60	9,69	− 0,09
17,10	17,12	− 0,02	16,90	17,00	− 0,10	17,30	17,28	− 0,02
36,35	36,40	− 0,05	40,54	40,62	− 0,08	48,04	48,03	+ 0,01

Die auftretenden Fehler sind ebenso wie bei den Ergebnissen der Tabelle 2 recht gering und betragen nicht mehr als 0,2 mg, unabhängig vom Volumen der Lösung.

Die Angabe der $\frac{1}{100}$ mg bei den gefundenen Werten hat selbstverständlich keine praktische Bedeutung, da bereits ein Wägefehler von 0,1 mg beim Nitronperrhenat eine Differenz von 0,03 mg für das Rhenium ergeben wird. Wir haben trotzdem die errechneten zweiten Stellen angeführt, um eben zu zeigen, daß die Fehler der Methode

durchweg negativ sind und sich etwa in der Größenordnung der Wägefehler bewegen.

Zusammenfassung

Aus wäßrigen schwachsauren Lösungen von Kaliumperrhenat läßt sich durch Nitron unter bestimmten Arbeitsbedingungen Nitronperrhenat quantitativ ausfällen. Diese Nitronfällung eignet sich zu einer quantitativen Bestimmung des Perrhenats.

Herrn Prof. BILTZ sprechen wir für die Unterstützung bei unserer Arbeit unseren herzlichsten Dank aus.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1930.

Die Konstitution der Borate

Von FRIEDRICH L. HAHN

Über die Konstitution der Borate veröffentlicht E. WIBERG Vorstellungen¹⁾, die elektronentheoretische Anschauungen mit Formelbildern vereinigen, wie sie vor ALFRED WERNER üblich waren. 5 Bor- und 6 Sauerstoffatome in langer Kette miteinander verknüpft (im Pandermit müßten es gar $10 + 11$ sein), das weicht von allen jetzt üblichen Vorstellungen über die Konstitution von Komplexverbindungen und Polysäuren so weit ab, daß es wohl stichhaltiger begründet sein müßte.

Vor dem Erscheinen der WIBERG'schen Arbeit hatten mich Beobachtungen über das Verhalten der Borsäure beim Titrieren zu ganz bestimmten Vorstellungen über die Konstitution der Borate gebracht; Durchsicht der Literatur ergab dann, daß Anschauungen, die sich von den meinigen nur in wenigen, aber nicht ganz unwesentlichen Punkten unterscheiden, schon von P. H. HERMANN²⁾ und von H. MENZEL (mit HERMANN³⁾) vertreten worden sind. WIBERG lehnt diese Vorstellungen ab mit der Begründung, daß sie die Hydratationsstufen der Polyborate nicht erklären; ich glaube, daß er hierin irrt.

Die Grundtatsache der gesamten Boratchemie, der jede Konstitutionstheorie vor allem gerecht werden muß und die WIBERG nicht berücksichtigt, ist die folgende: Die große ganze Mannigfaltigkeit der kristallisierten Borate verschwindet restlos in Lösungen der Säure oder ihrer Salze; alle Lösungen entsprechen in allen ihren Eigenschaften den äquivalenten Gemischen von Metaborat mit Säure oder Metaborat mit Lauge. Die Polyborate müssen also in ihrem Verhältnis zum Monoborat durch Formeln ausgedrückt werden, die den Übergang vom einen ins andere mindestens so leicht erscheinen lassen wie den Übergang vom Chromat zum Dichromat und umgekehrt. Mehr noch: Obwohl aus wäßriger Lösung die Abscheidung eines normalen Salzes der drei-

¹⁾ E. WIBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 43.

²⁾ P. H. HERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 95.

³⁾ H. MENZEL u. P. H. HERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 90.

basischen „Ortho“-Säure erhalten werden kann, nämlich $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, verhält sich in allen homogenen Lösungen die Borsäure durchaus wie eine nur einbasische Säure. Nicht die geringste Richtungsänderung in der Volumen-Potential-Kurve zeigt bei allmählichem Laugenzusatz die Absättigung der zweiten und der dritten Stufe an, und nur aus dem Ausbleiben dieser Richtungsänderungen und aus dem Verhalten der freien Säure und des primären Salzes (also des „Meta“-Borates) gegenüber Reagenszusätzen konnten neuerdings Werte für die höheren Dissoziationskonstanten der Borsäure abgeleitet werden¹⁾; bis jetzt hatten sie sich jeder Messung, je selbst jeder Schätzung entzogen.

Eine Strukturchemie der Borate muß also davon ausgehen, daß in verdünnter Lösung, gleichgültig ob frei oder gebunden, Orthoborsäure oder gar Polyborsäuren nur in unmeßbar kleiner Menge vorhanden sind und daß die Abscheidung von festen Ortho- oder Polyboraten nur durch die Löslichkeitsverhältnisse und die praktisch zeitlose Nachbildung der ausgeschiedenen Salze bedingt sein kann. Wenn aber in wäßriger Lösung, und gerade in verdünnter, die „Meta“-Borsäure unbedingt vorherrscht, dann ist von ihr zu vermuten, daß sie nicht die wasserärmste, sondern gerade die wasserreichste aller denkbaren Formen ist, und so wird man unmittelbar zur Annahme der Tetra-hydroxyborsäure $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$ als Formelbild der wahren, einbasischen Borsäure gedrängt. Damit ist, wie z. T. schon HERMANNNS und MENZEL betont haben, der Anschluß an eine Reihe wohlbekannter Stoffe hergestellt: Die Bor-fluorwasserstoff-säure $\text{H}[\text{BF}_4]$ die Tetraalkoxy-borsäuren $\text{H}[\text{B}(\text{OR})_4]$, zu denen auch die Salicylo- und Brenzcatechino-borsäuren zu rechnen sind²⁾; man vergleiche hierzu auch die systematischen Untersuchungen von H. MEERWEIN.³⁾

Von hier aus entwickeln sich die Konstitutionsformeln der übrigen Monoborsäuren und der Polyborate aus folgenden Annahmen, die sich einerseits aus der Chemie der in ihrer Struktur sicher bekannten Komplexborsäuren ergeben, anderseits sich mit dem decken, was ganz allgemein in der Chemie der Polysäuren anerkannt ist.

1. Bor ist dreiwertig, d. h. die Verbindungen BF_3 , $\text{B}(\text{OH})_3$, B_2O_3 usw. sind neutrale Moleküle.

2. Bor kann als Zentralatom eines Komplexes dreizählig oder vierzählig sein, d. h. es kann 3 oder 4 einzählige Liganden wie $-\text{F}'$, $-\text{OH}'$, $-\text{OR}'$, $-\text{O}''$ (siehe unter 4!), allgemein $-\text{X}'$ oder $-\text{Y}''$ binden; je

1) Gemeinsam mit R. KLOCKMANN, Z. phys. Chem., im Druck.

2) Literatur bei HERMANNNS, Anm. 2.

3) H. MEERWEIN, Lieb. Ann. 455 (1927), 227.

zwei einzählige Liganden können durch einen zweizähligen wie $-O-R-O-$ (Rest einer Oxysäure oder eines Diols) oder $-O-O-$ (Rest des H_2O_2) ersetzt sein. — Die Ladung des entstehenden Komplexes, also die Basizität der entstehenden Säure ist gleich der Summe der Ladungen der Liganden vermindert um 3.

3. Polyborate entstehen so, daß $-X'$ oder $-Y''$ Anionen niedriger Borsäuren sind.

4. Sauerstoff ist ein zweiwertiger, aber nur einzähliger Ligand, d. h. das zweifach negativ geladene Sauerstoffion besetzt am Zentralatom stets nur eine Koordinationsstelle. — Unterschied gegen HERMANN und MENZEL, die den Sauerstoff zwei Koordinationsstellen besetzen lassen. Erstens wäre dies ohne jedes Analogon in der gesamten Komplexchemie und zweitens müßte man dann in den Orthoboraten das Bor als sechszählig annehmen, wofür jede Berechtigung fehlt, solange nicht andere Verbindungen mit sechszähligem Bor, wie etwa $[B(-O-R-O-)_3]'''$ bekannt sind.

Konstitution der Borat-Ionen

Ia $[B(OH)_4]'$	Monoborate
$-H_2O \downarrow \uparrow + H_2O$	
I $[OB(OH)_2]'$	$\xrightleftharpoons[+H]{-H} [O_2BOH]'' \xrightleftharpoons[+H]{-H} [BO_3]'''$
$-H_2O \downarrow \uparrow + H_2O$	II III
Ib $[BO_2]'$	
IVa $[OB[B(OH)_4]_3]''$	IV $[OB[OB(OH)_2]_3]''$ Tetraborate
Va $[B[B(OH)_4]_4]'$	V $[B[OB(OH)_2]_4]'$ Pentaborate
Vb $[[BO_2]_2B[OB(OH)_2]_2]'$	Vc $[[BO_2]_3B[OB(OH)_2]]'$
Vd $[B[BO_2]_4]'$	Ve $[[O_2BOH]_2B[OB(OH)_2]_2]'''$
VIa $[(OH)_3B(-O-OH)]'$	VIb $[OB \cdot (OH) \cdot (-O-OH)]'$
VIc $\left[(OH)_2B \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} \right]'$	Perborate

Summenformeln der Säuren

Ia $HBO_2 \cdot 2H_2O$	I $HBO_2 \cdot H_2O$	(Ib HBO_2)
IVa $H_2B_4O_7 \cdot 6H_2O$	IV $H_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$	
Va $HB_5O_8 \cdot 8H_2O$	V $HB_5O_8 \cdot 4H_2O$	Vb $HB_5O_8 \cdot 2H_2O$
Vc $HB_5O_8 \cdot H_2O$	Vd HB_5O_8	Ve $H_3B_5O_9 \cdot 3H_2O$
VIa, b, c $HBO_3 \cdot H_2O$		

Die Anionen der danach möglichen Monoborsäuren zeigen die Formeln I—III der Tabelle. Um 1 Mol ärmer an Wasser als die Tetra-

hydroxy-borsäure Ia ist das ebenfalls einwertige Ion I, mit dem die zwei- und dreiwertigen Ionen II und III in einem durch die Wasserstoffionen-Konzentration beherrschten Gleichgewicht stehen. Die Säuren dieser Ionen haben alle die Summenformel H_3BO_3 , stellen also tautomere Formen der „Ortho“-Borsäure dar. Das zentrale Boratom ist in ihnen dreizählig, wie auch in den Alkoholverbindungen der allgemeinen Formel $H[O''-B(-'O-R-O'-)]$, wie diese dürften sie nur schwache Säuren sein; dies oder die nur allmählich erfolgende Umwandlung der niederbasischen in die höherbasischen Formen erklärt den völlig kontinuierlichen Verlauf der Neutralisationskurve.

Daneben ist noch das alte „Meta“-Boration $[BO_2]'$ denkbar (Ib). Zu der Annahme, daß es in wäßriger Lösung von Borsäure oder ihren Salzen vorhanden ist, liegt kein Grund vor, ebensowenig scheint es primär als Ligand im Komplex kristallisierender Polyborate vorzukommen, nur bei kräftiger Entwässerung von diesen bildet es sich.

Indem nun Ia oder I an Stelle von Hydroxyl, II an Stelle von Sauerstoff in diese Formeln tritt, entstehen die Formelbilder aller denkbaren Polyborate; unter IV und V sind für sie einige der möglichen Tetra- und Pentaborate angegeben. Zu beachten ist, daß Va bis Vd einbasisch sind, während Ve der dreibasischen Säure des Boronatrocalcits zugehört.

Als wichtigsten, eigentlich einzigen Gegensatz gegen die Formulierungen nach HERMANN-MENZEL und für die seinigen macht WIBERG geltend, daß sie die Hydratationsstufen der Polyborate besser erkläre. Das trifft kaum zu; ganz sicher gilt es nicht für die von mir vorgeschlagenen Formeln. Weder unmittelbar aus wäßriger Lösung noch durch gelindes Entwässern wird irgendein Borat erhalten, dessen Wassergehalt unter dem von diesen Formeln geforderten ist; vielfach entspricht er genau den Formeln oder es treten bei stufenweiser Entwässerung die Hydratstufen dieser Formeln auf. Um von den vielen möglichen wenigstens einige Beispiele zu erwähnen: Calcium-„metaborat“ $Ca(BO_2)_2 \cdot 4H_2O$ ist das Salz nach Formel Ia, mit $2H_2O$ nach Formel I. Der Formel V, $MeB_5O_8 \cdot 2H_2O$ entsprechen die Salze von K, NH_4 , Tl^I und Guanidin; das Rubidiums Salz enthält 5 Mol Wasser und verliert davon eins schon bei 100° , weitere drei erst bei 140° . Das Calciumsalz mit 4 Mol Wasser ist bei 140° noch beständig und verliert 3 Mol Wasser bei 182° (siedendes Anilin). Oder, was WIBERG als besonders beweiskräftig für seine Formulierungen ansieht: Natriumpentaborat krystallisiert mit 10 Mol Wasser, das wäre Va und 2 Mol Wasser beim Kation, für ein Natriumsalz gewiß keine unwahrschein-

liche Annahme. Bei gelindem Entwässern geht der Gehalt auf 4 Mol H_2O zurück (V), schwerer werden zwei weitere Mol Wasser abgegeben (Vb), noch schwerer das vorletzte (Vc) und erst über 200° das letzte (Vd).

Die höheren Polyborate, Hexa, Okto, Deka, entstehen, indem die Anionen niederer Polyborate als Liganden in die Formeln unter I eintreten.

Ein weiterer Vorzug dieser Formulierungen ist, daß sie das Auftreten von Perboraten verschiedenartigen Reaktionsvermögens selbstverständlich machen; die Verbindungen unter VIa und VIb einerseits und unter VIc andererseits stellen zwei durchaus verschiedene Typen von Perboraten dar und sind vollkommen den Formeln für die einfachen Borate und für die Borate mit organischen Komplexeilen angepaßt. Es ist nach ihnen auch ohne weiteres verständlich, daß Natriumperborat, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, vermutlich der Formel VIa entsprechend mit 2 Mol Wasser am Kation, 3 Mol Wasser leicht abgibt (VIb), das letzte aber nur unter Zersetzung verliert.

Zusammenfassung

Die große Mannigfaltigkeit der einfachen Borate, Polyborate und Komplexborate kann durch einheitliche Formeln dargestellt werden, die durchaus der üblichen Formulierung von Komplexen und Isopoly-säuren entsprechen. Die Annahme langer Atomketten ist nicht notwendig; sie müßte deshalb, sollte sie glaubhaft erscheinen, entweder wie in der organischen Strukturchemie durch Isomeriebeobachtungen oder durch Röntgenaufnahmen gestützt werden.

Frankfurt a. M., Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1930.